

МЕТОД ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА В СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ, ОСНОВАННЫЙ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПАРОВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ, ДЛЯ ПОВЕРКИ ДАТЧИКОВ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА

Р.П. Садовничий, А.Н. Скоморохов, А.Ю. Легких, Р.Ш. Асхадуллин,

В.С. Лотов

АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»

249033, Калужская обл., г. Обнинск, пл. Бондаренко, 1



В настоящее время определяющее значение примеси кислорода для обеспечения коррозионной стойкости конструкционных сталей является той базой, на которой во многом строится современная технология теплоносителя на основе свинца. В начальный период освоения такого теплоносителя для контроля содержания в нём примеси кислорода использовался метод отбора проб на вынос с их последующим анализом. В последующем разрабатывались и использовались более оперативные методы контроля, основанные на применении электрохимических датчиков с твёрдым кислородопроводящим электролитом. В ГНЦ – РФ ФЭИ активно ведутся разработки датчиков на твёрдых электролитах для контроля кислорода в расплавах на основе свинца, выполнен значительный комплекс исследований и разработок по совершенствованию конструкции и технологии изготовления твёрдоэлектролитных датчиков. Не менее важной задачей является разработка и создание установок для поверки датчиков активности кислорода (ДАК), позволяющих воспроизводить единицу активности кислорода в жидкометаллических свинецсодержащих расплавах с требуемой точностью. Представлены результаты по разработке методики и установки для воспроизведения термодинамической активности (ТДА) кислорода. Рассматривается возможность использования пароводородных газовых смесей для контроля и управления содержанием кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута. Разработана методика воспроизведения уровня ТДА кислорода в расплаве свинца с помощью пароводородных газовых смесей. Создана и аттестована эталонная установка воспроизведения единицы ТДА кислорода с помощью пароводородных газовых смесей. Диапазон воспроизведения активности кислорода составляет от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1. Оценена точность метода воспроизведения ТДА кислорода. Представлены результаты экспериментов по отработке методики воспроизведения ТДА кислорода в расплаве свинца. Проведена серия экспериментов по определению ТДА кислорода с применением ДАК. Показана возможность использования эталонной установки для поверки ДАК. Рассчитано отклонение ТДА кислорода, измеренной ДАК, от ТДА кислорода, создаваемой установкой.

Ключевые слова: пароводородные газовые смеси, эталонная установка, датчики активности кислорода в жидких металлах, термодинамическая активность кислорода, теплоноситель, свинец, свинец-висмут, поверка, погрешность измерений.

Садовничий Р.П., Скоморохов А.Н., Легких А.Ю., Асхадуллин Р.Ш., Лотов В.С. Метод воспроизведения термодинамической активности кислорода в свинецсодержащих расплавах, основанный на использовании пароводородных смесей, для поверки датчиков активности кислорода. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2022. – № 4. – С. 89-101. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2022.4.08> .

ВВЕДЕНИЕ

Контроль термодинамической активности (ТДА) кислорода в теплоносителе первого контура разрабатываемых перспективных реакторных установок на быстрых нейтронах с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (ТЖМТ) является одной из важных задач технологии ТЖМТ. В связи с этим остро стоит проблема разработки средств измерений для контроля ТДА кислорода и метода для проверки их работоспособности в ТЖМТ. На сегодня самым известным методом контроля ТДА кислорода в ТЖМТ является применение электрохимических датчиков термодинамической активности кислорода (ДАК) на основе твердоэлектролитной керамики [1 – 6]. В основе установок для проверки их работоспособности лежат принципы создания среды с известным содержанием кислорода на уровне ТДА, соответствующей равновесному уровню какого-либо металла и его оксида в свинце или свинце-висмуте.

В настоящее время в АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» разработаны и аттестованы как средство измерения лабораторные датчики ТДА кислорода (ДАК-03) на основе твердоэлектролитной керамики для исследовательских стационарных установок и циркуляционных стендов [7], а также разработана и аттестована поверочная установка (УП ДАК) для их поверки и калибровки.

Диапазон воспроизведения ТДА кислорода УП ДАК составляет от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1, а поверка и калибровка датчиков осуществляется в трех точках всего диапазона измерений ТДА кислорода ($a_1 = 1$, $a_2 = \sim 1 \cdot 10^{-3}$, $a_3 = \sim 1 \cdot 10^{-6}$). Уровень насыщения ($a_1 = 1$) в установке достигается с помощью массообменного аппарата с оксидом свинца PbO путем погружения его в расплав и выдержки до момента насыщения расплава кислородом. Раскисление до уровней $a_2 = \sim 1 \cdot 10^{-3}$ и $a_3 = \sim 1 \cdot 10^{-6}$ достигается путем погружения в расплав источника металлических примесей никеля (Ni) и железа (Fe) соответственно [8, 9].

Данный метод воспроизведения сред с известным содержанием кислорода с помощью массообменных аппаратов и источников металлических примесей для проверки работоспособности электрохимических датчиков активности кислорода широко используется как в России, так и за рубежом, несмотря на то, что имеет ряд существенных ограничений:

- погрешность воспроизведения среды данного метода достаточно высока и достигает 50% по ТДА кислорода, т.е. при поверке и калибровке датчиков активности кислорода погрешность ДАК будет составлять не менее 50% по ТДА;
- данный метод позволяет получить состояние расплава с содержанием ТДА кислорода только на определенных уровнях;
- сам процесс создания сред является достаточно трудоемким ввиду необходимости очистки расплава после процедуры поверки от примесей железа, никеля и т.д., которые могут вносить вклад в ТДА кислорода при проведении последующих поверок.

Кроме того при создании датчиков ТДА кислорода для реакторных установок требования к точности измерения ТДА кислорода значительно выше, чем для лабораторных ДАК-03. Относительная погрешность в зависимости от диапазона измерений не долж-

на превышать от 15 до 30% по ТДА. Достижение такой точности требует новых технических решений как конструкции самого датчика, так и метода поверки.

Исходя из того, что погрешность измерения ТДА кислорода с помощью ДАК состоит из погрешностей самого датчика и воспроизведения среды, а погрешность воспроизведения ТДА кислорода вносит наибольший вклад в общую погрешность измерения ТДА, была предпринята попытка поиска нового метода создания среды с известным содержанием ТДА кислорода в расплаве свинца и свинца-висмута, который обеспечивал бы требуемую точность воспроизведения среды.

В данной работе авторы предлагают использовать поверочные газовые смеси (ПГС) для создания среды с известным содержанием ТДА кислорода в свинецсодержащих расплавах [10 – 12]. Преимущество данного метода над другими существующими заключается в возможности создания любого уровня ТДА кислорода во всём диапазоне измерений. При этом точность создания среды с помощью предлагаемого метода превышает существующие способы в несколько раз. Учитывая это, данный метод может быть использован для метрологической аттестации и поверок как уже существующих лабораторных датчиков ДАК-03, так и для вновь разрабатываемых датчиков и измерительных каналов ТДА кислорода для реакторных установок, обеспечивая более высокую точность измерения ТДА.

КОНТРОЛЬ ТДА КИСЛОРОДА В РАСПЛАВЕ СВИНЦА С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРОЧНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Рассмотрим процесс создания среды в расплаве свинца на разных уровнях в диапазоне ТДА кислорода от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1.

Для воспроизведения ТДА кислорода в расплаве свинца $a = 1$ (уровень предельного насыщения кислородом расплава свинца) используются ПГС Ar-O₂. При использовании кислородных эталонных ПГС в состоянии насыщения связь между ТДА и парциальным давлением кислорода в расплаве свинца определяется выражением

$$a = (P_{O_2 \text{ изм}}/P_{O_2 \text{ зад}})^{1/2}, \quad (1)$$

где $P_{O_2 \text{ изм}} = 10^{10,173 - 22783,0/t_{\text{изм}}}$ – парциальное давление кислорода, атм., при значении ТДА $Q = 1$ над расплавом свинца, определяемое по измеренной температуре $t_{\text{изм}}$, °С; $P_{O_2 \text{ зад}} = 10^{10,173 - 22783,0/t_{\text{зад}}}$ – парциальное давление кислорода, атм., над расплавом свинца, соответствующее состоянию насыщения при заданной температуре свинца $t_{\text{зад}}$, °С.

Обе величины $P_{O_2 \text{ изм}}$ и $P_{O_2 \text{ зад}}$ являются расчётными значениями и в состоянии насыщения $a = 1$ зависят только от температуры свинца.

Логарифм константы равновесия химической реакции $Pb + O \leftrightarrow PbO$ при температуре t свинца, рассчитанной по данным [13], $\lg K = 10,173 + 22783/t_{\text{изм}}$.

Для воспроизведения ТДА кислорода в диапазоне [$1 \cdot 10^{-6}$, 1) используются ПГС Ar-H₂.

Взаимодействие водяного пара H₂-H₂O с расплавом свинца в реакционной емкости установки условно можно описать соотношением [14]



где $|O|$ – растворенный в теплоносителе кислород, с константой равновесия

$$K = P_{H_2O}/(P_{H_2} \cdot a), \quad (3)$$

P_{H_2O} , P_{H_2} – парциальные давления водяного пара и водорода; a – термодинамическая активность кислорода.

Значения a можно рассчитать из уравнения

$$a = C/C_s \quad (4)$$

где C – концентрация растворенного кислорода в теплоносителе, % мас.; C_s – концент-

рация насыщения кислородом теплоносителя, определяемая уравнением [14]

$$\lg C_s = 3,438 - 5240/t. \quad (5)$$

При протекании реакции (2) происходит обмен кислородом между газовой и конденсированной фазами. В результате этого изменяется термодинамическая активность, а, следовательно, и концентрация растворенного в теплоносителе кислорода.

С учетом справочных данных по термодинамическим свойствам оксидов теплоносителей и водяного пара определяется зависимость равновесной активности кислорода в тяжелых теплоносителях от температуры и величины P_{H_2O}/P_{H_2} . Для расплава свинца она выражается уравнением

$$\lg a = \lg (P_{H_2O}/P_{H_2}) - 1,51 \cdot 10^3/t - 2,18. \quad (6)$$

Преобразуя (6) через объемные концентрации водорода c_{H_2} и водяного пара c_{H_2O} , получаем выражение ТДА кислорода, создаваемой в реакционной емкости установки $a_{уст}$:

$$a_{уст} = \frac{c_{H_2O}}{c_{H_2} (1 - 0,01c_{H_2O})} \cdot 10^{-1510/t - 2,18}, \quad (7)$$

где $\lg K(t) = -1510/t - 2,18$ – логарифм константы равновесия химических процессов, рассчитанной по данным [13]; c_{H_2O} – объемная концентрация водяного пара, измеряемая с помощью измерителя влажности, % об.; c_{H_2} – значение объемной концентрации водорода в ПГС; t – температура расплава свинца, °С.

Таким образом, из выражения (7) следует, что меняя объемную концентрацию водяного пара (за счет изменения температуры воды в увлажнителе) и значение объемной концентрации водорода в ПГС (за счет возможности использования ПГС с разным содержанием H_2) можно воспроизводить любое значение ТДА кислорода в расплаве свинца в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1 при температурах от 380 до 600°С.

Реализуемая точность воспроизведения уровня ТДА кислорода в расплаве свинца УП ДАК оценивалась экспериментально. Экспериментальная оценка погрешности воспроизведения ТДА кислорода выполнена согласно методике обработки результатов косвенных измерений МИ 2083-90 [15]. Погрешность воспроизведения ТДА кислорода с помощью данного метода составляет не более 3,5% по ТДА кислорода в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1 при температурах от 380 до 600°С.

В экспериментах использовались датчики активности кислорода ДАК-03 на основе ионопроводящей твердоэлектролитной керамики, утвержденные как средства измерения СИ, с электродами сравнения $Bi-Bi_2O_3$ и $Pb-Bi, Fe-Fe_3O_4$ [16].

Используя справочные данные, зависимость ТДА кислорода ДАК от ЭДС определяется соотношениями [17 – 20]:

– для электрода сравнения $Bi-Bi_2O_3$

$$a_{дак} = 10^{\frac{0,131 - 1,5 \cdot 10^{-5}(t+273,15) - E}{9,91 \cdot 10^{-5}(t+273,15)}}; \quad (8)$$

– для электрода сравнения $Pb-Bi, Fe-Fe_3O_4$

$$a_{дак} = 10^{\frac{-0,312 - 8,49 \cdot 10^{-5}(t+273,15) - E}{9,91 \cdot 10^{-5}(t+273,15)}}. \quad (9)$$

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для реализации метода создания среды с известным содержанием ТДА кислорода в расплаве свинца ПГС с известным содержанием водорода подается через увлажнитель, за счет чего увлажняется до уровня давления насыщенных паров воды при соответству-

ющей температуре увлажнителя. После увлажнения ПГС попадает в реакционную емкость с расплавом свинца. На выходе из реакционной емкости с помощью термогигрометра измеряется объёмное влагосодержание c_{H_2O} в газовой среде.

Все данные с термогигрометра, значения температуры воды в увлажнителе и температуры внутри реакционной ёмкости с расплавом свинца фиксируются. По этим данным рассчитывается ТДА кислорода, создаваемая в реакционной ёмкости установки $a_{уст}$ в соответствии с (7).

Кроме того ТДА кислорода в реакционной емкости в соответствии с (8), (9) рассчитывается по показаниям всех датчиков активности кислорода ДАК-03, которые погружались в расплав свинца.

Сначала в расплаве свинца создавался уровень ТДА кислорода, соответствующий уровню насыщения расплава свинца кислородом $a_{уст} = 1$. Далее для установления в расплаве свинца ТДА кислорода в диапазоне $a_{уст}$ от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ в расплав подавалась увлажненная Ar-H₂ газовая смесь.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПРИ $a_{уст} = 1$

На рисунке 1 представлены зависимости ТДА кислорода ДАК при насыщенном кислородом расплаве свинца $a_{уст} = 1$ в температурном интервале от 380 до 600°C. В таблице 1 приведены показания ТДА кислорода установки $a_{уст}$, рассчитанные по зависимости (1), и показания датчиков ТДА кислорода $a_{дак i}$, рассчитанные по зависимостям (8), (9), а также относительные отклонения $d(a_{дак i})$ ТДА кислорода, измеренной датчиками ($i = 1, 2, 3$), от ТДА кислорода, создаваемой в расплаве свинца.

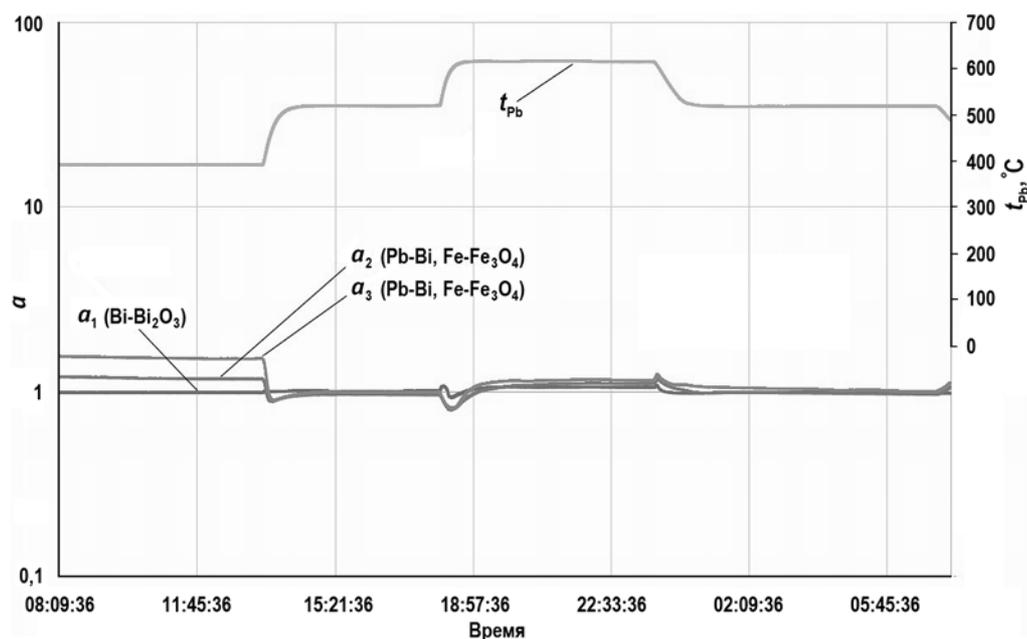


Рис. 1. Показания ДАК при $a = 1$ и изменении температуры от 380 до 600°C (в скобках указан материал электрода сравнения)

Из рисунка и таблицы видно, что показания ТДА кислорода установки $a_{уст}$ и датчиков ТДА кислорода $a_{дак i}$ имеют достаточно близкую сходимость. Наибольшее отклонение показаний ТДА кислорода ДАК наблюдается при минимальной температуре расплава свинца $t = 380^\circ\text{C}$, что связано с уменьшением ионной проводимости в зависимости от снижения температуры керамического чувствительного элемента на основе ZrO₂.

Таблица 1

Значения отклонений показаний ТДА ДАК от заданного значения $a_{уст} = 1$ при температурах 380, 500 и 600 °С

$t_{Pb}, ^\circ C$	$a_{уст}$	$a_{дак 1}$	$a_{дак 2}$	$a_{дак 3}$	$\delta(a_{дак 1}), \%$	$\delta(a_{дак 2}), \%$	$\delta(a_{дак 3}), \%$
600	0,999	1,061	1,104	1,122	5,9	9,5	10,9
500	0,998	1,030	1,002	1,038	3,1	0,3	3,8
380	0,998	0,971	1,268	1,309	2,7	21,3	23,8

Наилучшая сходимость показаний ТДА кислорода установки $a_{уст}$ и датчиков ТДА кислорода $a_{дак}$ наблюдается при температурах 450 – 600 °С.

Стоит отметить, что погрешность показаний датчиков кислорода зависит от времени наработки датчиков, а также от состояния внутренней и внешней поверхностей керамического чувствительного элемента.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПРИ ТДА КИСЛОРОДА В ДИАПАЗОНЕ ОТ $1 \cdot 10^{-6}$ ДО $1 \cdot 10^{-3}$

По окончании экспериментов по воспроизведению ТДА кислорода ($a_{уст} = 1$) окислительная газовая атмосфера Ar-O₂ заменялась на газовую смесь Ar-H₂ с известным содержанием водорода, которая подавалась в емкость с расплавом свинца, проходя через увлажнитель. На рисунке 2 показаны графики выхода показаний датчиков кислорода ДАК-03 во время раскислительного процесса на заданное значение в диапазоне ТДА кислорода от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$. Процесс раскисления занимал примерно 12 часов, хотя время процесса сильно зависит от заданных условий, исходного состояния расплава свинца, расхода газа, температуры и количества свинца.

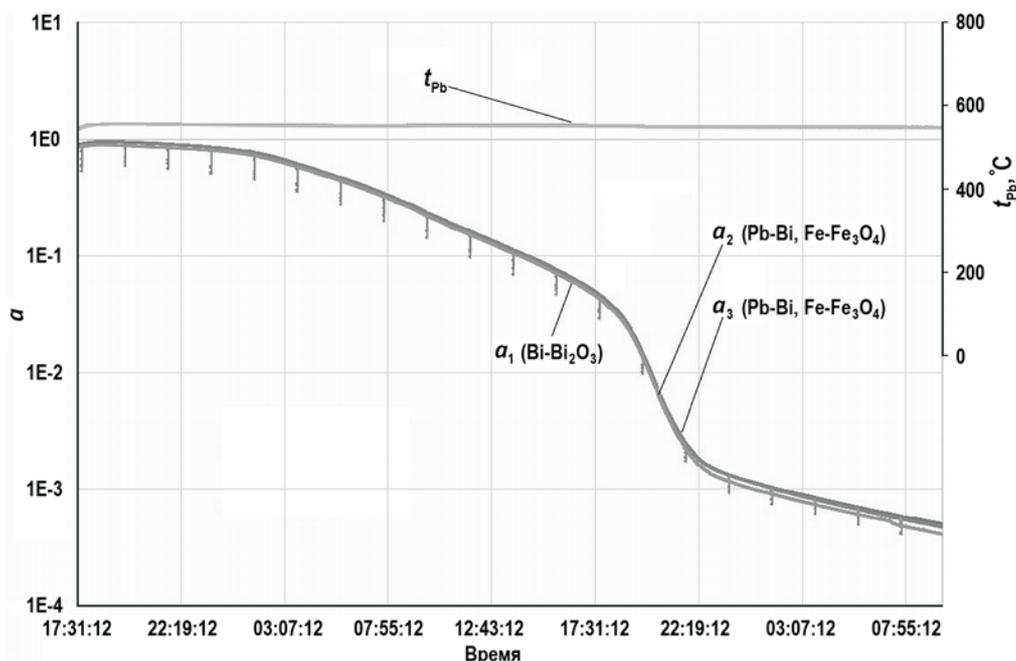


Рис. 2. Изменения показаний ТДА кислорода ДАК во время раскисления расплава свинца при подаче увлажненной газовой смеси Ar-H₂ через реакционную камеру (в скобках указан материал электрода сравнения)

После стабилизации процесса раскисления переходили к экспериментам по воспроизведению различных уровней ТДА кислорода в установке. Исходя из уравнения (7), ТДА кислорода, создаваемая в емкости с расплавом свинца, в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до

$1 \cdot 10^{-3}$ можно менять тремя способами:

- изменяя значение объемного влагосодержания c_{H_2O} в подаваемой газовой смеси, за счет изменения температуры воды в увлажнителе в диапазоне 30 – 100°C (температура свинца и объемная концентрация водорода в ПГС остаются постоянными);
- изменяя значение объемной концентрации водорода в ПГС c_{H_2} в подаваемой газовой смеси (температура свинца и объемное влагосодержание c_{H_2O} в подаваемой газовой смеси остаются постоянными за счет поддержания стабильной температуры воды в увлажнителе);
- изменяя температуру расплава свинца при постоянном значении объемного влагосодержания c_{H_2O} и объемной концентрации водорода в ПГС c_{H_2} .

На рисунке 3 показаны графики изменения ТДА кислорода в емкости с расплавом свинца $a_{уст}$ в диапазоне ТДА кислорода от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ и показания датчиков. Здесь ТДА кислорода в свинце регулировалась только за счет изменения температуры воды в увлажнителе (диапазон 50 – 95°C), температура расплава была постоянной ($t_{pb} = 500^\circ C$), значение объемной концентрации водорода в ПГС осталось неизменным ($c_{H_2} = 8,6\%$).

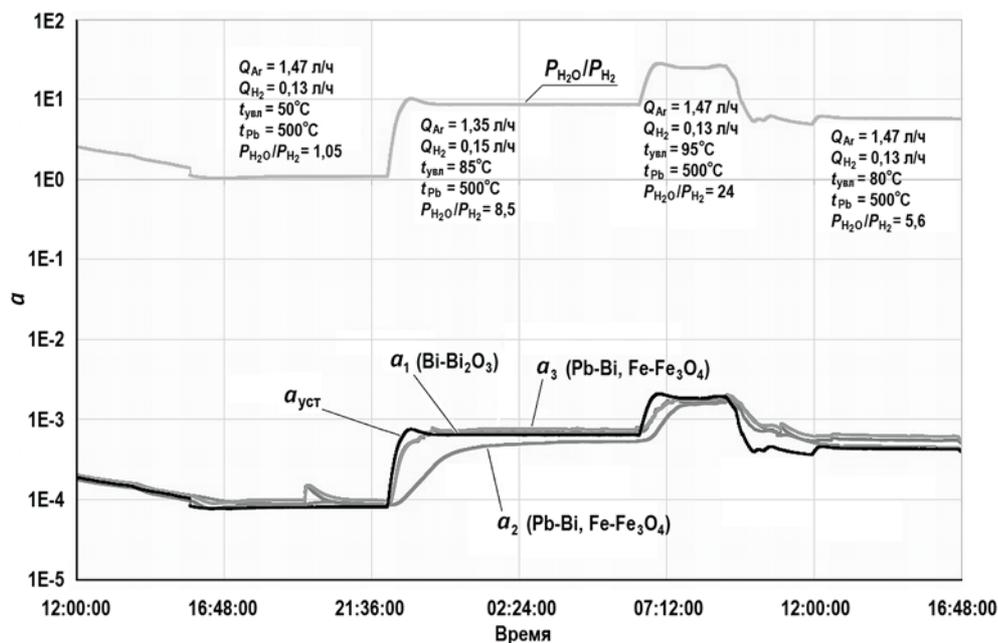


Рис. 3. Регулировка ТДА кислорода в емкости с расплавом свинца ($a_{уст}$, от $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 1 \cdot 10^{-3}$) за счет изменения температуры увлажнителя при постоянных температуре свинца и концентрации водорода (в скобках указан материал электрода сравнения)

Таблица 2

Показания ТДА кислорода установки $a_{уст}$, датчиков кислорода $a_{дак i}$ и расчетные отклонения показаний ТДА ДАК от заданного значения $a_{уст}$ при температуре 500 °С

t_{pb} , °С	$t_{увл}$, °С	$a_{уст}$	$a_{дак 1}$	$a_{дак 2}$	$a_{дак 3}$	$\delta(a_{дак 1})$, %	$\delta(a_{дак 2})$, %	$\delta(a_{дак 3})$, %
500	50	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	6,7	8,7	20,8
500	85	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	4,6	17,2	16,7
500	95	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	11,7	14,3	3,9

В таблице 2 приведены показания ТДА кислорода установки $a_{уст}$, ТДА датчиков кис-

лорода ДАК $a_{\text{дак } 1}$, $a_{\text{дак } 2}$, $a_{\text{дак } 3}$ и расчётные отклонения показаний ТДА ДАК $\delta(a_{\text{дак } 1})$, $\delta(a_{\text{дак } 2})$, $\delta(a_{\text{дак } 3})$ от заданного значения ТДА установки $a_{\text{уст}}$ при температуре 500°C .

Из данных рис. 3 и табл. 2 видно, что при изменении температуры воды в увлажнителе, а соответственно и изменении объемного влагосодержания $c_{\text{H}_2\text{O}}$ в подаваемой газовой смеси, меняется ТДА кислорода $a_{\text{уст}}$, при этом ДАК с высокой точностью отслеживают все изменения ТДА кислорода в расплаве свинца.

Приведём результаты экспериментов, проведённых при изменении температуры расплава свинца в условиях постоянной температуры увлажнителя и постоянной концентрации водорода в подаваемой газовой смеси. За счет постоянных температуры увлажнителя и расхода газа объемное влагосодержание в газовой смеси оставалось неизменным, и ТДА кислорода, исходя из зависимости (6), зависела исключительно от температуры свинца в реакционной емкости.

На рисунке 4 показаны графики изменения показаний ТДА кислорода установки $a_{\text{уст}}$ и показания ДАК при постоянном значении температуры воды в увлажнителе $t_{\text{увл}} = 85^\circ\text{C}$ в температурном диапазоне свинца $t_{\text{рб}} = 380 - 607^\circ\text{C}$, объемная концентрации водорода в ПГС оставалась неизменной $c_{\text{H}_2} = 24,92\%$.

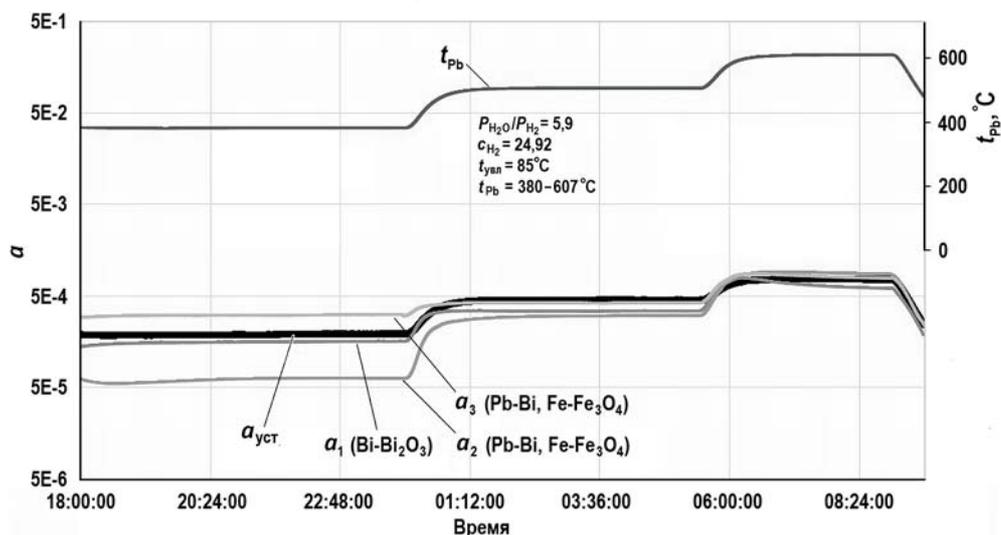


Рис. 4. Показания ДАК при изменении уровня ТДА кислорода в расплаве свинца в диапазоне $a_{\text{уст}} = 7,6 \cdot 10^{-4} - 1,9 \cdot 10^{-4}$ при $t_{\text{рб}} 380 - 600^\circ\text{C}$ (в скобках указан материал электрода сравнения)

Таблица 3

Показания ТДА кислорода установки $a_{\text{уст}}$, датчиков кислорода $a_{\text{дак } i}$, расчётные отклонения показаний ТДА ДАК от заданного значения ТДА установки при $t_{\text{рб}} = 380 - 600^\circ\text{C}$

$t_{\text{рб}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{увл}}, ^\circ\text{C}$	$a_{\text{уст}}$	$a_{\text{дак } 1}$	$a_{\text{дак } 2}$	$a_{\text{дак } 3}$	$\delta(a_{\text{дак } 1}), \%$	$\delta(a_{\text{дак } 2}), \%$	$\delta(a_{\text{дак } 3}), \%$
380	85	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	18,1	67,2	60,9
500	85	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	24,9	33,3	8,1
600	85	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	9,5	18,2	10,3

В таблице 3 приведены показания ТДА кислорода установки $a_{\text{уст}}$, ТДА датчиков кислорода $a_{\text{дак } 1}$, $a_{\text{дак } 2}$, $a_{\text{дак } 3}$ и расчётные отклонения показаний ТДА ДАК $d(a_{\text{дак } 1})$, $d(a_{\text{дак } 2})$, $d(a_{\text{дак } 3})$ от заданного значения ТДА установки ($a_{\text{уст}}$) при температуре свинца $380 - 600^\circ\text{C}$.

Исходя из рис. 4 и табл. 3, как и в случае с экспериментами на других режимах,

показания датчиков ТДА кислорода $a_{\text{дак } i}$ относительно значения ТДА кислорода, воспроизводимого установкой $a_{\text{уст}}$, имеют наилучшую сходимость в температурном диапазоне 400 – 600°C. Как видно, наибольшие отклонения показаний датчиков наблюдаются при снижении температуры свинца. В большинстве случаев это связано с ухудшением проводящих свойств керамики при снижении температуры ниже 400°C, однако это может быть также связано в совокупности и с рядом других факторов (микронатечки кислорода, негерметичность установки, отложения на поверхности керамики ДАК и т.д.).

Относительное увеличение отклонений показаний датчиков от ТДА установки наблюдается при росте температуры выше 580°C. Это связано с влиянием на состояние теплоносителя наличия металлических примесей, где источником является корпус датчика из нержавеющей стали, погруженный в расплав свинца, и исходное содержание железа в свинце.

Общая продолжительность экспериментов по воспроизведению ТДА кислорода с помощью пароводородных смесей составила 4800 часов.

ВЫВОДЫ

Использование пароводородных смесей для контроля и управления содержанием кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута позволяет с высокой точностью создавать требуемую ТДА кислорода в любой точке диапазона $a_{\text{уст}} = 1 \cdot 10^{-6} - 1$. Погрешность данного метода воспроизведения ТДА кислорода была рассчитана в соответствии с МИ 2083-90 ГСИ и составляет не более 3,5%. Метод показал возможность регулирования ТДА кислорода как за счет изменения объемного влагосодержания газовой смеси, так и за счет изменения объемной концентрации водорода в ПГС.

Использование в экспериментах датчиков ТДА кислорода позволило непрерывно отслеживать и контролировать все процессы, происходящие при создании и регулировании ТДА кислорода в установке. Стоит отметить, что отклонения $\delta(a_{\text{дак } i})$ показаний датчиков от показаний ТДА кислорода установки $a_{\text{уст}}$ составляли от трёх до 33%. Учитывая, что выходным параметром первичного преобразователя датчика ТДА кислорода является ЭДС (мВ), при пересчете $\delta(a_{\text{дак } i})$ в $\delta_{\text{эдс}}$ получаем, что отклонение показаний датчиков составляет не более 2,5% по выходному параметру ЭДС, т.е. примерно в четыре раза точнее утверждённой на данный момент погрешности для средств СИ ДАК – 10% по ЭДС.

Таким образом, разработанный метод воспроизведения ТДА кислорода с помощью пароводородных смесей и разработанная установка могут быть использованы для аттестации первичных преобразователей и измерительных каналов ТДА кислорода на более высокую точность относительно существующих в настоящее время методов и установок.

Стоит отметить, что точность измерений ДАК может быть повышена за счёт более жесткого отбора керамических чувствительных элементов с точки зрения проводящих свойств, изменением фазового состава керамики, контролем состояния внутренней и внешней поверхностей чувствительного элемента во время эксплуатации. Однако большой опыт эксплуатации АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» датчиков активности кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута на исследовательских циркуляционных стендах и статических установках показывает, что на сегодня точности измерения ДАК по параметру ТДА ~ 35 – 40% (по параметру ЭДС ~ от 2,5 до 3,5%) достаточно для контроля и поддержания качества теплоносителя. При необходимости повышения точности измерения ДАК следует учитывать целесообразность, экономическую составляющую и трудоёмкость процесса их изготовления.

Литература

1. Гулевский В.А., Мартынов П.Н., Орлов Ю.И., Чернов М.Е. Перспективные методы контроля состояния тяжёлых теплоносителей. // Сб. тез. докл. Российской межотраслевой конференции «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов». – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2002. – С. 190.
2. Мартынов П.Н., Чернов М.Е., Гулевский В.А., Проворов А.А. Разработка электрохимического датчика капсульного типа для контроля кислорода в тяжелых теплоносителях. // Атомная энергия. – 2005. – Т. 98. – Вып. 5. – С. 360-365. Электронный ресурс: <http://j-atomicenergy.ru/index.php/ae/article/view/3258/3164> (дата доступа 13.09.2022).
3. Шматко Б.А., Шимкевич А.Л., Блохин В.А. Диагностика коррозии и контроль технологических процессов методами активометрии в теплоносителе свинец-висмут. // Сб. докл. конф. «Тяжёлые жидкометаллические теплоносители в ядерной технологии». Т. 2. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1999. – С. 741-746.
4. Кебадзе Б.В., Мартынов П.Н., Корнилов В.П., Гулевский В.А., Чернов М.Е. Датчики и системы контроля тяжёлых теплоносителей. // Тез. докл. конференции «Тяжёлые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2003. – С. 24.
5. Чернов М.Е. Датчик капсульного типа для контроля кислорода в контурах ЯЭУ с теплоносителями свинец и свинец-висмут. – Дисс. канд. техн. наук. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2005. – 173 с.
6. Мартынов П.Н., Гулевский В.А., Чернов М.Е. Опыт использования лабораторных датчиков активности кислорода в экспериментах по теме «БРЕСТ». // Сб. тез. докл. отраслевого научно-технического семинара «Исследования теплогидравлики и технологии свинца применительно к проекту установки с реактором БРЕСТ-ОД-300». – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2001. – С. 56.
7. Мартынов П.Н., Чернов М.Е., Шелеметьев В.М. Капсульные твёрдоэлектролитные датчики для контроля кислорода. // Новые промышленные технологии. – 2004. – № 3. – С. 26.
8. Стороженко А.Н., Чернов М.Е., Шелеметьев В.М., Садовничий Р.П., Балаханов М.В., Уколов А.А., Давыдова Е.В., Стахеев А.А. Особенности метрологической поверки датчиков активности кислорода в жидкометаллических теплоносителях. // Измерительная техника. – 2013. – № 7. – С. 67-70. Электронный ресурс: <http://i.uran.ru/webcab/system/files/journalspdf/izmeritelnaya-tehnika/izmeritelnaya-tehnika-2013-n-7/izmertexn72013.pdf> (дата доступа 13.09.2022).
9. Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Орлов Ю.И., Стороженко А.Н. Современные вопросы и задачи технологии тяжёлых жидкометаллических теплоносителей ЯЭУ (свинец, свинец-висмут). // ВАНТ Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2015. – Вып. 2. – С. 60-69.
10. Muller G., Schumacher G., Zimmermann F. Investigation on Oxygen Controlled Liquid Lead Corrosion of Surface Treated Steels. // Journal of Nuclear Materials – 2000. – Vol. 278. – PP. 85-95. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00211-1).
11. Гулевский В.А., Мартынов П.Н., Орлов Ю.И., Чернов М.Е. Применение смесей водорода и водяного пара в технологии тяжёлых теплоносителей. // Сб. докл. конф. «Тяжёлые жидкометаллические теплоносители в ядерной технологии», Т. 2. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1999. – С. 712-719.
12. Ning Li. Active control of oxygen in molten lead-bismuth eutectic systems to prevent steel corrosion and coolant contamination. // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – Vol. 300. – PP. 73-81. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00713-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00713-9).
13. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. – М.: Наука, 1978. – 4000 с.
14. Гулевский В.А., Мартынов П.Н., Орлов Ю.И., Тепляков Ю.А., Ульянов В.В., Фомин А.С. Физико-химические процессы в теплоносителях Pb и Pb-Bi при течах парогенераторов. // Новые промышленные технологии. – 2011. – № 1. – С. 21-26.

15. МИ 2083-90 ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 11 с.
16. Датчики термодинамической активности кислорода в свинцовосодержащих металлических расплавах. / Свидетельство об утверждении типа средств измерений ОС.С.31.098.А № 76011. Регистрационный номер № 63266-16. – М.: Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений, дата опубликования 08.05.2018. Электронный ресурс: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/376859> (дата доступа 13.09.2022).
17. Блохин В.А., Будылов Е.Г. Жидкометаллические электроды сравнения для датчиков кислорода. / Сб. тезисов и докладов Межотраслевой конференции «Теплофизика-91», 12-15 ноября 1991 г. – Обнинск: ФЭИ, 1993 г. – С. 50-55.
18. Громов Б. Ф., Шматко Б.А. Окислительный потенциал расплавов свинец-висмут. / Известия вузов. Ядерная энергетика. – 1997. – № 6. – С. 14-18.
19. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
20. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. / Под ред. А.П. Зефинова. – М.: Атомиздат, 1965. – 233 с.

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

Авторы

Садовничий Роман Петрович, старший научный сотрудник

E-mail: rsadovnichiy@ippe.ru

Скоморохов Андрей Николаевич, старший научный сотрудник, канд. тех. наук

E-mail: romoks@mail.ru

Легких Александр Юрьевич, ведущий научный сотрудник, канд. тех. наук

E-mail: alegkikh@ippe.ru

Асхадуллин Радомир Шамильевич, начальник департамента, доцент, канд. тех. наук

E-mail: raskhadullin@ippe.ru

Лотов Валерий Станиславович, инженер-исследователь

E-mail: vslotov@ippe.ru

UDC 621.039.564

THE STEAM-HYDROGEN-BASED METHOD FOR REPRODUCING OXYGEN THERMODYNAMIC ACTIVITY IN LEAD-CONTAINING ALLOYS TO VERIFY OXYGEN ACTIVITY SENSORS

Sadovnichiy R.P., Skomorokhov A.N., Legkikh A.Yu., Askhadullin R.Sh., Lotov V.S.

IPPE JSC

1 Bondarenko Sq., 249033 Obninsk, Kaluga Reg., Russia

ABSTRACT

The addition of oxygen to the coolant is of decisive importance in modern lead-based coolant technology in order to ensure the corrosion resistance of structural steels. In the initial period of developing heavy liquid metal coolants, the content of oxygen additives in them was generally controlled by taking samples with their subsequent analysis. Later on, more efficient control methods were developed and implemented based on the use of electrochemical sensors with a solid oxygen-conducting electrolyte. To date, IPPE specialists are actively developing sensors on solid electrolytes for monitoring oxygen in lead-based liquid metals (LLMs). A significant set of R&D has been carried out to improve the design and manufacturing technology of solid electrolyte sensors. An equally important task is to

develop and create installations for testing oxygen activity sensors, which will make it possible to reproduce the unit of oxygen activity in liquid-metal lead-containing melts with the required accuracy.

This paper presents the results of developing a technique and installation for reproducing oxygen thermodynamic activity. The authors consider the possibility of using steam-hydrogen gas mixtures to control the oxygen content in lead and lead-bismuth melts. The results of this work include: (1) a technique for reproducing the level of thermodynamic activity of oxygen in a lead melt using steam-hydrogen gas mixtures; (2) an installation (certified as a reference) for reproducing the unit of oxygen thermodynamic activity (TDA) using steam-hydrogen gas mixtures (the range of reproducing oxygen activity is from $1 \cdot 10^{-6}$ to 1); and (3) the estimated accuracy of the oxygen TDA reproduction method.

The results of experiments on developing the technique for reproducing oxygen TDA in the lead alloy are presented. A series of experiments was carried out to determine oxygen TDA using oxygen activity sensors. The feasibility of using the reference installation for verifying oxygen activity sensors was also shown and confirmed. Finally, the deviation of oxygen TDA, measured by oxygen activity sensors, from oxygen TDA, produced by the installation, was calculated.

Key words: steam-hydrogen gas mixtures, reference installation, oxygen activity sensors in liquid metals, oxygen thermodynamic activity, coolant, lead, lead-bismuth, verification, measurement error.

Sadovnichiy R.P., Skomorokhov A.N., Legkikh A.Yu., Askhadullin R.Sh., Lotov V.S. The Steam-Hydrogen-Based Method for Reproducing Oxygen Thermodynamic Activity in Lead-Containing Alloys to Verify Oxygen Activity Sensors. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2022, no. 4, pp. 88-101; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2022.4.08> (in Russian).

REFERENCES

1. Gulevsky V.A., Martynov P.N., Orlov Yu.I., Chernov M.E. Promising Methods for Monitoring the Condition of Heavy Heat Carriers. *Proc. of the Russian Interdisciplinary Conference «Heat and Mass Transfer and Properties of Liquid Metals»*. Obninsk. IPPE JSC Publ., 2002, p. 190 (in Russian).
2. Martynov P.N., Chernov M.E., Gulevsky V.A., Provorov A.A. Development of a Capsule-Type Electrochemical Sensor for Monitoring Oxygen in Heavy Carriers. *Atomic Energy*. 2005, v. 98, iss. 5, pp. 343-346. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10512-005-0215-5>.
3. Shmatko B.A., Shimkevich A.L., Blokhin V.A. Corrosion Diagnostics and Control of Technological Processes by Activometry Methods in the Lead-Bismuth Coolant. *Proc. of the Conference «Heavy Liquid Metal Heat Carriers in Nuclear Technology»*. Obninsk. IPPE JSC Publ., 1999, v. 2, p. 741-746 (in Russian).
4. Keadze B.V., Martynov P.N., Kornilov V.P., Gulevsky V.A., Chernov M.E. Sensors and control systems of heavy heat carriers. *Proc. of the Conference «Heavy Liquid Metal Heat Carriers in Nuclear Technology»*. Obninsk. IPPE JSC Publ., 2003, p. 24. (in Russian).
5. Chernov M.E. *Capsule-Type Sensor for Monitoring Oxygen in the Circuits of Nuclear Power Plants with Lead and Lead-Bismuth Heat Carriers*. Cand. Sci. (Engineering) Diss. Obninsk. IPPE JSC Publ., 2005, 173 p. (in Russian).
6. Martynov P.N., Gulevsky V.A. Chernov M.E. Experience of Using Laboratory Sensors Oxygen Activity in Experiments on the Topic «BREST». *Proc. of the Branch Scientific and Technical Seminar «Studies of Thermal Hydraulics and Lead Technology in Relation to the BREST-OD-300 Reactor Installation Project»*. Obninsk. IPPE JSC Publ., 2001, p. 56 (in Russian).
7. Martynov P.N., Chernov M.E., Shelemetyev V.M. Capsule solid-electrolyte sensors for oxygen monitoring. *Novye Promyshlennyye Tekhnologii*. 2004, no. 3, p. 26 (in Russian).
8. Storozhenko A.N., Chernov M.E., Shelemet'ev V.M., Sadovnichiy R.P., Balakhanov M.V.,

Ukolov A.A., Davydova E.V., Staheev A.A. The Metrological Service: Features of Metrological Verification of Oxygen Activity Sensors in Molten Metal Heat-Transfer Agents. *Measurement Techniques*. 2013, v. 56, pp. 831-836; DOI: <https://doi.org/10.1007/s11018-013-0291-1>.

9. Martynov P.N., Askhadullin R.S., Orlov Yu.I., Storozhenko A.N. Modern Problems and Tasks of Heavy Liquid Metal Coolant Technology for NPP (Nuclear Power Plant) (Lead, Lead-Bismuth). *VANT. Ser. Yadernye i Reaktornye Konstanty*. 2015, iss. 2, pp. 60-69 (in Russian).

10. Muller G, Schumacher G, Zimmermann F. Investigation on Oxygen Controlled Liquid Lead Corrosion of Surface Treated Steels. *Journal of Nuclear Materials*. 2000, v. 278, pp. 85-95; DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00211-1).

11. Gulevsky V. A., Martynov P. N., Orlov Yu. I., Chernov M. E. Application of Mixtures of Hydrogen and Water Vapor in the Technology of Heavy Heat Carriers. *Proc. of the Conference «Heavy Liquid-Metal Coolants in Nuclear Technologies»*. Obninsk. IPPE JSC Publ., 1999, v. 2, pp. 712-719 (in Russian).

12. Ning Li. Active control of oxygen in molten lead–bismuth eutectic systems to prevent steel corrosion and coolant contamination. *Journal of Nuclear Materials*. 2002, v. 300, pp. 73-81. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00713-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00713-9).

13. Glushko V.P. *Thermodynamic Properties Of Individual Substances*. Reference Edition in Four Volumes. Moscow. Nauka Publ., 1978, 4000 p. (in Russian).

14. Gulevsky V.A., Martynov P.N., Orlov Yu.I., Teplyakov Yu.A., Ulyanov V.V., Fomin A.S. Physico-chemical processes in Pb and Pb-Bi heat carriers during steam generator leaks. *Novye Promyshlennyye Tekhnologii*. 2011, no. 1, pp. 21-26 (in Russian).

15. MI 2083-90 *GSI. Measurements are indirect. Determination of measurement results and estimation of their errors*. Moscow. Izdatel'stvo Standartov Publ., 1991, 11 p. (in Russian).

16. Certificate of Type Approval of Measuring Instruments OS.S.31. 098.A No. 76011. Registration Number 77046-19. Available at: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/376859> (accessed Sep. 13, 2022) (in Russian).

17. Blokhin V.A., Budylov E.G. Liquid metal reference electrodes for oxygen sensors. *Proc. of the Interdisciplinary Conference «Thermophysics-91»*, Nov. 12-15, 1991. Obninsk. IPPE JSC Publ., 1993, pp. 50-55 (in Russian).

18. Gromov B.F., Shmatko B.A. Oxidative Potential of Lead-Bismuth Melts. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zawedeniy. Yadernaya Energetika*. 1997, no. 6, pp. 14-18 (in Russian).

19. Kulikov I.S. *Thermodynamics of Oxides: Handbook*. Moscow. Metallurgiya Publ., 1986, 344 p. (in Russian).

20. *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances. Handbook*. A.P. Zefirov (Ed.). Moscow. Atomizdat Publ., 1965, 233 p. (in Russian).

Authors

Sadovnichiy Roman Petrovich, Senior Researcher

E-mail: rsadovnichiy@ippe.ru

Skomorohov Andrey Nikolayevich, Senior Researcher, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: romoks@mail.ru

Legkikh Alexandr Yurievich, Leading Researcher, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: alegkikh@ippe.ru

Askhadullin Radomir Shamilievich, Head of Department, Associate Professor, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: raskhadullin@ippe.ru

Lotov Valery Stanislavovich, Engineer Researcher

E-mail: vslotov@ippe.ru