

Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»
Акционерное общество «Государственный научный центр Российской Федерации -
Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского»

УДК 621.039.534.6

На правах рукописи



Асхадуллин Радомир Шамильевич

**Разработка устройств регулирования содержания примеси растворенного кислорода
(массообменных аппаратов) в тяжелых жидкометаллических теплоносителях (свинец,
свинец-висмут) исследовательских стендов и перспективных реакторных установок**

Специальность: 2.4.9 – Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная
безопасность

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Обнинск, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ КОНТУРАХ И УСТАНОВКАХ С ТЯЖЕЛЫМИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ (Pb, Pb-Bi).	20
1.1 Актуальность регулирования содержания примеси растворенного кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях (Pb, Pb-Bi)	20
1.1.1 Источники поступления примеси кислорода в теплоносители Pb, Pb-Bi. Формы существования примеси кислорода в ТЖМТ.....	20
1.1.2 Анализ результатов исследований температурного распределения примесей кислорода и железа в расплавах свинца и свинца-висмута	22
1.1.3 Роль регулирования содержания примеси растворенного кислорода в свинце и свинце-висмуте для обеспечения коррозионной стойкости контактирующих с ними конструкционных сталей	37
1.2 Анализ существующих методов и средств контроля содержания примеси кислорода в теплоносителях Pb и Pb-Bi	40
1.2.1 Методы и средства контроля проб ТЖМТ	41
1.2.2 Электрохимический метод оперативного контроля содержания примеси растворенного кислорода в Pb и Pb-Bi	45
1.2.3 Анализ диаграмм $P_{H_2}/P_{H_2O}-T$ и $E-T$, характеризующих состояние термодинамической активности примеси кислорода в расплавах Pb и Pb-Bi в зависимости от температуры (для датчика активности кислорода с электродом сравнения Bi-Bi ₂ O ₃) ...	47
1.2.4 Анализ диаграмм $E-T$, характеризующих состояние термодинамической активности примеси кислорода в расплавах Pb и Pb-Bi в зависимости от температуры (для датчика активности кислорода с электродом сравнения {Pb-Bi; Fe-Fe ₃ O ₄ })	54
1.2.5 Анализ достоинств и недостатков существующих конструкций датчиков активности кислорода в свинце (свинце-висмуте)	58
1.3 Анализ существующих методов и средств регулирования содержания (термодинамической активности) примеси растворенного кислорода в ТЖМТ	71
1.3.1 Газофазные методы регулирования содержания примеси растворенного кислорода в свинце-висмуте (свинце)	71
1.3.2 Регулирование содержания примеси растворенного кислорода в свинце-висмуте (свинце) методом «холодной точки»	78

1.3.3 Твердофазный метод регулирования содержания примеси растворенного кислорода в свинце-висмуте (свинце)	80
Выводы по главе 1	82
2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ	
ТВЕРДОФАЗНОГО МЕТОДА ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ	
(ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ) ПРИМЕСИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В	
СВИНЦОВОМ (СВИНЦОВО-ВИСМУТОВОМ) ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ.....	
2.1 Расчетно-экспериментальное исследование предельной растворимости кислорода в свинце (свинце-висмуте) (для уточнения имеющихся различающихся данных)	84
2.1.1 Методика исследования	85
2.1.2 Методика обработки результатов экспериментов	100
2.1.3 Результаты экспериментов.....	101
2.2 Анализ процессов окисления поверхности («зеркала») свинцового (свинцово-висмутового) теплоносителя воздухом и растворения образующейся пленки PbO в условиях реальных стендов.....	103
2.3 Расчетно-экспериментальное исследование процесса растворения гранул оксида в расплаве свинца в статических условиях (в присутствии примеси железа).....	107
2.3.1 Методика исследования	107
2.3.2 Анализ полученных результатов.....	109
2.4 Расчетно-экспериментальное исследование кинетики растворения гранул PbO в свинцовом теплоносителе в зависимости от температуры, количества слоев насыпного материала и скорости обтекания гранул	113
2.4.1 Методика исследования	113
2.4.2 Анализ полученных результатов.....	120
2.5 Расчетно-экспериментальное определение гидравлических потерь при прохождении ТЖМТ через зернистый слой засыпки из гранул PbO	124
2.5.1 Описание экспериментального участка.....	124
2.5.2 Методика измерений	128
2.5.3 Результаты исследований и обработка данных	130
Выводы по главе 2	135
3 РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИЙ МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ	
ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ СТЕНДОВ И УСТАНОВОК С ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ РВ, РВ-	
ВІ, ДЛИТЕЛЬНАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ МА В СОСТАВЕ МНОГОЧИСЛЕННЫХ СТЕНДОВ	
	137

3.1 Общая характеристика разрабатываемых конструкций МА применительно к стендам петлевой компоновки и статическим установкам с загрузкой ТЖМТ.....	137
3.2 Разработка технологии получения гранул РbО для загрузки в МА различных типов.....	141
3.3 Разработка и обоснование конструкции МА для статических установок ГНЦ РФ - ФЭИ и НИКИЭТ с загрузкой теплоносителя до 10 л	147
3.3.1 Разработка и обоснование конструкции МА «капельного» типа	147
3.3.2 Разработка и обоснование конструкции МА с газлифтным насосом	151
3.4 Разработка и обоснование конструкций МА с внутренним нагревателем для циркуляционных стендов ГНЦ РФ – ФЭИ, НИКИЭТ, ЦНИИ КМ «Прометей», ИРМ.....	159
3.4.1 Варианты МА петлевого исполнения с одним встроенным и одним внешним нагревателями для стенда «СМ-2» ГНЦ РФ – ФЭИ (с анализом результатов их испытаний)	159
3.4.2 Варианты МА петлевого исполнения с одним встроенным и одним внешним нагревателями для стендов ЦНИИ КМ «Прометей». Анализ результатов их испытаний	175
3.4.3 Варианты МА петлевого исполнения с одним внешним нагревателем для циркуляционных стендов НИКИЭТ, ЦНИИ КМ «Прометей», ИРМ	180
3.4.4 Вариант массообменного аппарата погружного типа с тремя встроенными нагревателями на стенде «СМ-2» ГНЦ РФ - ФЭИ. Анализ результатов испытаний МА .	184
3.4.5 Результаты ревизии реакционной емкости массообменных аппаратов конвекционного типа «МА-1», «МА-02-01»	187
3.4.6 Испытания твердофазного источника кислорода (гранул оксида свинца)	192
3.4.7 Исследование прочности и химического состава гранул оксида свинца после выдержки в жидком свинце	195
3.4.8 Испытания внутреннего электрического нагревателя для экспериментальных массообменных аппаратов	196
3.5 Разработка и обоснование конструкций МА со встроенным насосом для циркуляционных стендов ГНЦ РФ - ФЭИ и ЦКБМ.....	200
3.6 Разработка и обоснование конструкции МА с дискретной подачей газовой среды для циркуляционных стендов ГНЦ РФ - ФЭИ, НИКИЭТ, ЦНИИ КМ «Прометей», НГТУ и стенда «CIRCE» (ENEA, Италия).....	215
3.7 Анализ имеющихся данных по МА, поставленных в опытную эксплуатацию на стенды ГНЦ РФ – ФЭИ, НИКИЭТ, ЦНИИ КМ «Прометей», НГТУ, ЦКБМ, ИРМ, НИТИ, ENEA...	229
3.7.1 Перечень массообменных аппаратов, поставленных в опытную эксплуатацию с 2000 г.	229

3.7.2 Опыт разработки, изготовления и поставок массообменных аппаратов в составе систем технологии теплоносителя для исследовательских стендов в 2012 - 2014 гг.	232
3.8 Методика расчета производительности массообменных аппаратов	250
3.9 Общие рекомендации по применению разработанных конструкций МА для отечественных и зарубежных исследовательских стендов и установок.....	262
3.10 Использование массообменных аппаратов для автоматизации процесса регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в ТЖМТ	263
Выводы по главе 3	269
4 РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ МАССООБМЕННОГО АППАРАТА ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ (ТДА) ПРИМЕСИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В СВИНЦОВО-ВИСМУТОВОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ РЕАКТОРНЫХ УСТАНОВОК ГРАЖДАНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	271
4.1 Исходные технические требования к конструкции и характеристикам МА	271
4.2 Выбор типа МА для РУ	272
4.3 Оценка требований к производительности МА и запасу кислорода.....	273
4.4 Расчет параметров МА для РУ	276
4.5 Экспериментальные исследования параметров МА с внутренним нагревателем	283
Выводы по главе 4	288
5 РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ СОЗДАНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ МАССООБМЕННОГО АППАРАТА ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ (ТДА) ПРИМЕСИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В СВИНЦОВОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ РЕАКТОРНЫХ УСТАНОВОК МАЛОЙ И СРЕДНЕЙ МОЩНОСТИ.....	289
5.1 Типовые технические требования к конструкции и характеристикам МА применительно к РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем	289
5.2 Выбор типа МА для РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем.....	290
5.3 Разработка конструкции МА со встроенным насосом	292
5.3.1 Предварительный расчет количества сфероидов PbO в МА для обеспечения регулирования содержания (ТДА) кислорода в свинцовом теплоносителе	294
РУ малой и средней мощности (в течение 1 кампании)	294
5.3.2 Вариант расчета необходимого количества сфероидов PbO для случая внутриконтурной пассивации элементов активной зоны, материалов корпуса реактора, парогенератора и внутрикорпусных устройств с помощью МА и последующей работы	

этого устройства в составе РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем (в течение одной кампании).....	296
5.3.3 Определение количества и геометрических характеристик МА со встроенным насосом исходя из расчета по п.5.3.1 и возможных мест размещения устройства (устройств) в составе РУ	297
5.3.4 Расчетный анализ физико-химических параметров МА со встроенным насосом	299
5.3.5 Расчетная оценка скорости коррозии корпуса МА	301
5.3.6 Оценка ресурса работы МА	303
5.4 Альтернативная конструкция МА	305
5.5 Испытание макетного образца МА для РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем в составе системы автоматизированного регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ. Экспериментальная оценка производительности МА	307
5.5.1 Методика испытаний.....	307
5.5.2 Анализ полученных результатов	315
5.5.3 Оценка гидравлического сопротивления засыпки в МА	321
5.6 Рекомендации по конструкции МА со встроенным насосом, технологии изготовления устройства и регламенту его работы	322
Выводы по главе 5	323
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	325
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	328
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	330
ПРИЛОЖЕНИЕ	356

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая диссертационная работа посвящена решению важной научно-технической проблемы в области технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (ТЖМТ) исследовательских стендов и перспективных ядерных реакторов малой и средней мощности: в диссертации изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения (конструкции и регламенты работы массообменных аппаратов с твердофазным источником кислорода) по обеспечению эффективного и безопасного регулирования содержания (термодинамической активности) растворенного кислорода в свинцовом и свинцово-висмутовом теплоносителях исследовательских стендов и перспективных реакторных установок малой и средней мощности для обеспечения повышенного ресурса работы используемых в них конструкционных сталей, внедрение этих решений вносит значительный вклад в развитие атомной отрасли Российской Федерации.

Актуальность темы исследования

Расплавы свинца и сплава свинца с висмутом эвтектического состава (44,5 % Pb - 55,5 % Bi) нашли применение или предполагаются к использованию в качестве жидкометаллических теплоносителей во многих областях науки и техники. Исследования теплофизических характеристик этих расплавов (таблица В.1), возможностей и технологий их применения в качестве жидкометаллических теплоносителей начаты в 50-х годах XX века при создании реакторных установок (РУ) для атомных подводных лодок (АПЛ) с ядерными реакторами, охлаждаемыми теплоносителем свинец-висмут [1, 2, 3].

Таблица В.1 - Теплофизические свойства свинца и эвтектики 44,5 % Pb - 55,5 % Bi

Параметр	Pb	Pb-Bi
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	327,4	123,5
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	1745	1670
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	15,2	13,7
$C_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	147,3	146,0
$\rho, 10^3, \text{кг}/\text{м}^3$	10,6	10,2
$\nu, 10^{-7}, \text{м}^2/\text{с}$	2,1	1,6

Опыт эксплуатации АПЛ и результаты проведенных при их создании расчетных и экспериментальных исследований побудили в дальнейшем приступить к разработке ряда ядерных энергетических установок (ЯЭУ) с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями

(ТЖМТ) – свинец и свинец-висмут. Среди них (в стадии разработки) реактор малой мощности «СВБР-100» и микрореакторы «СВИР», «СВГТ» со свинцово-висмутовым теплоносителем.

Начато строительство опытно-демонстрационной установки «БРЕСТ-ОД-300» с быстрым реактором со свинцовым теплоносителем, предназначенной для исследования и эксплуатационного подтверждения технической реализации современных принципов крупномасштабной ядерной энергетики: исключения аварий, требующих эвакуации населения; полного использования уранового сырья за счет вовлечения U-238; решения проблемы обращения с долгоживущими высокоактивными отходами (минорные актиниды и др.) и накопления отработанного ядерного топлива (последовательное приближение к радиационно-эквивалентному (по отношению к природному сырью) захоронению радиоактивных отходов); технологической поддержки режима нераспространения; достижения требований конкурентоспособности в сравнении с другими видами электрогенерации. Выполнены концептуальные проработки реакторной установки «БР-1200» с быстрым реактором со свинцовым теплоносителем. Установки «БРЕСТ-ОД-300», «БР-1200» и «СВБР-100» относятся к четвертому поколению реакторов, при создании которых должны применяться такие технические решения, которые в принципе не способны привести к тяжелым авариям или полностью их предотвращают [4].

На сегодняшний день Стратегией развития ядерной энергетики России [5] и соответствующими документами Международного агентства по атомной энергии [6] определено, что важным звеном будущей отечественной и мировой энергетики являются реакторы на быстрых нейтронах. Практически в каждой промышленно развитой стране реализуется своя программа развития энергетики с использованием быстрых реакторов. Так в Японии разработан проект быстрого реактора (PBWFR) с теплоносителем свинец-висмут [7], а в Европе предлагаются к созданию энергосистемы на основе быстрых реакторов со свинцовым теплоносителем [6]. Однако в разработке таких реакторов Россия является безусловным технологическим лидером. В настоящее время она является единственной страной в мире с действующими быстрыми энергетическими реакторами (реакторы «БН-600» и «БН-800» с натриевым теплоносителем). Ввод в эксплуатацию РУ «БРЕСТ-ОД-300», «БН-1200М», «БР-1200» и др. позволит еще более укрепить это лидерство.

При разработках технических систем ядерного направления с ТЖМТ в России и за рубежом используется обширная экспериментальная база, включающая реакторные петли, исследовательские стенды с циркуляционными контурами с ТЖМТ для ядерно-физических, теплофизических, гидравлических, коррозионных, ресурсных и других исследований и испытаний.

Опыт эксплуатации АПЛ, результаты многочисленных расчетных и экспериментальных исследований, выполненных при проведении вышеупомянутых разработок, подтвердили или

выявили полезные свойства свинца и его сплава с висмутом [2, 4, 8, 9]. Они слабо активируются в реакторных условиях, обладают достаточно хорошими ядерно-физическими свойствами, в условиях герметичной установки практически не могут оказывать токсическое действие на обслуживающий персонал и население прилегающих территорий. Свинец и свинец-висмут не взрывоопасны, так как химически слабо активны, при температурах ниже точки кипения в них не происходит интенсивного парообразования. Они имеют малую упругость паров, высокие температуры кипения, электропроводность, теплопроводность, термическую стабильность и низкую вязкость. Поэтому их использование возможно в системах с высокими температурами, но низкими давлениями, при очень высоких тепловых нагрузках. И свинец, и его сплав с висмутом обладают невысокой теплоемкостью, поэтому при извлечении из установки вместе с оборудованием (например, при ремонтах) быстро затвердевают, что предотвращает загрязнение ими рабочей зоны.

Вместе с тем, расплавы свинца и его сплава с висмутом оказывают коррозионно-активное воздействие на конструкционные материалы ЯЭУ и других аппаратов и могут применяться в циркуляционных неизотермических контурах из сталей только при наличии на поверхностях последних защитных оксидных покрытий. Покрытия же эти формируются и присутствуют на сталях только при строго заданных диапазонах значений концентраций растворенного в расплавах кислорода. При меньших или больших концентрациях защитные покрытия разрушаются соответственно вследствие диссоциации или чрезмерного увеличения их толщины и рыхлости. Положение осложняется еще тем, что однократно сформированное защитное покрытие не может предотвратить коррозионно-эрозионное разрушение сталей в течение всего срока эксплуатации РУ, так как для герметичных неизотермических циркуляционных контуров с ТЖМТ характерно естественное раскисление теплоносителя (самопроизвольное снижение содержания растворенного в нем кислорода) вплоть до достижения состояния, при котором начинается диссоциация защитных покрытий и развитие коррозионно-эрозионных процессов разрушения сталей. Данное явление обусловлено диффузией основных компонентов конструкционных сталей, главным образом железа, из матрицы стали на внешнюю поверхность покрытия и далее в объем теплоносителя. Диффундирующие компоненты обладают большим сродством к кислороду, чем теплоноситель. Поэтому они взаимодействуют с растворенным кислородом, образуя твердые оксиды. При этом содержание кислорода в ТЖМТ уменьшается (т.е. реализуется процесс раскисления теплоносителя). Темп и глубина раскисления тяжелого жидкометаллического теплоносителя определяются температурным режимом контура, составом и величиной поверхностей используемых конструкционных сталей и т.д.

Для поддержания содержания растворенного кислорода в ТЖМТ на уровне, обеспечивающем формирование на сталях контура защитных оксидных покрытий и их

сохранение при эксплуатации, необходимы непрерывный контроль содержания кислорода, растворенного в тяжелом жидкометаллическом теплоносителе, и регулируемая подпитка ТЖМТ растворенным кислородом.

На первоначальном этапе применения свинца-висмута и свинца (при эксплуатации реакторов АПЛ, их наземных прототипов, реакторных петель и экспериментальных стендов того времени для отработки технологии обращения с ТЖМТ для АПЛ) использовались различные устройства и методы непрерывного контроля содержания (термодинамической активности (ТДА)) примеси растворенного кислорода в тяжелом жидкометаллическом теплоносителе и подпитки ТЖМТ растворенным кислородом. Из них наиболее разработанными являлись:

- устройства и методы контроля - датчики ТДА кислорода пробирочного и таблеточного типа на основе гальванического концентрационного элемента с использованием керамической пробирки или таблетки из твердого оксидного электролита (диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) с ионной проницаемостью по кислороду. В качестве электрода сравнения использовались: воздух, $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$, свинец с добавлением оксида свинца, индий с добавлением оксида индия;

- устройства и методы подпитки ТЖМТ растворенным кислородом: газофазные, основанные на подаче газовых смесей (He-O_2 , Ar-O_2 , $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-He}$, $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-Ar}$) в газовый объем циркуляционного контура, на поверхность и в поток тяжелого жидкометаллического теплоносителя при использовании накателей газа, сопловых насадок и эжекторов; твердофазный метод «холодной точки», при котором в холодной части циркуляционного контура размещается оксид свинца, растворяющийся в процессе эксплуатации установки.

Необходимо отметить, что практически все создаваемые в то время РУ и экспериментальные устройства имели петлевую конструкцию и относительно малые свободные поверхности ТЖМТ ($\sim 1 \text{ м}^2$) и загрузки тяжелого жидкометаллического теплоносителя (до 5 м^3). Применительно к этим условиям и разрабатывались технологии и устройства обращения с ТЖМТ. Создаваемые в настоящее время РУ имеют усовершенствованную петлевую или моноблочную конструкции [8] с существенно большими (до 1000 м^3) загрузками и свободными поверхностями тяжелого жидкометаллического теплоносителя, а также большим требуемым ресурсом эксплуатации на максимальной мощности. Выяснилось, что применение в создаваемых РУ ранее разработанных устройств и методов контроля содержания в ТЖМТ кислорода и подпитки тяжелого жидкометаллического теплоносителя растворенным кислородом неэффективно.

Возникла острая необходимость разработки нового эффективного и безопасного метода регулирования содержания (термодинамической активности) примеси растворенного кислорода в свинцовом, свинцово-висмутовом теплоносителях создаваемых реакторных установок и

исследовательских стендов (установок), а также надежных устройств его практической реализации.

В связи с изложенным выше является весьма актуальным экспериментально-расчетное обоснование возможности регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинцовом и свинцово-висмутовом теплоносителях реакторных установок нового поколения, российских и зарубежных исследовательских стендов (установок) методом и средствами управляемого растворения твердофазного оксида свинца (массообменными аппаратами (МА)), разработанными при ведущей роли автора.

Указанная разработка позволит более эффективно решать основные задачи технологии тяжелого теплоносителя:

- 1) обеспечение чистоты теплоносителя и поверхностей его циркуляционного контура для поддержания проектных теплогидравлических характеристик установки при длительных ресурсах работы;
- 2) предотвращение коррозии и эрозии конструкционных материалов при длительных ресурсах работы установки.

Степень разработанности темы исследования

Автором проведено исследование возможностей использования ранее разработанных технологии и устройств обращения с ТЖМТ в условиях реакторных установок нового поколения со свинцовым и свинцово-висмутовым теплоносителями, а также в условиях российских и зарубежных исследовательских стендов (установок); выявлено, что применение ранее разработанных устройств и методов контроля содержания кислорода в свинце (свинце-висмуте) и подпитки ТЖМТ растворенным кислородом неэффективно; сформулированы и решены задачи исследования, необходимого для обоснования нового метода регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинцовом (свинцово-висмутовом) теплоносителе; разработаны, изготовлены и эксплуатируются устройства реализации разработанного автором метода на 13 исследовательских российских и зарубежных стендах; разработана архитектура и алгоритмы автоматизированной системы регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ, созданы и успешно испытаны макетные экспериментальные образцы этой системы; результаты разработок по массообменным аппаратам и автоматизированным системам регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ использованы при подготовке проектной документации реакторных установок «БРЕСТ-ОД-300» и «СВБР-100».

Цель и задачи

Цель работы заключается в разработке устройств регулирования содержания примеси растворенного кислорода (массообменных аппаратов) в ТЖМТ, их изготовлении, испытаниях, адаптации к технологическим процессам, поставке в составе систем технологии тяжелого жидкометаллического теплоносителя (свинец, свинец-висмут) на многочисленные исследовательские стенды для обеспечения технологии тяжелого теплоносителя (ТТТ) и проведения длительных ресурсных испытаний конструкционных сталей и изделий (компонентов) жидкометаллических контуров проектируемых реакторных установок «БРЕСТ-ОД-300», «СВБР-100», «БР-1200», «МАСММ», а также в принципиальной разработке и обосновании конструкций массообменных аппаратов для регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинцово-висмутовом и свинцовом теплоносителях перспективных реакторных установок гражданского назначения.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие задачи:

1) Анализ существующих методов и средств регулирования содержания примеси растворенного кислорода в циркуляционных контурах и установках с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (Pb, Pb-Bi).

2) Физико-химические исследования в обоснование применения твердофазного метода для регулирования содержания (термодинамической активности) примеси растворенного кислорода в свинцовом (свинцово-висмутовом) теплоносителе.

3) Разработка и обоснование конструкций массообменных аппаратов для исследовательских стендов и установок с теплоносителями Pb, Pb-Bi, длительная эксплуатация МА в составе многочисленных стендов.

4) Разработка и обоснование конструкции массообменного аппарата для регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе реакторных установок гражданского назначения.

5) Разработка методологии создания и обоснование конструкции массообменного аппарата для регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинцовом теплоносителе реакторных установок малой и средней мощности.

Научная новизна

Новизна настоящей работы заключается в следующих результатах теоретических и экспериментальных исследований.

1. Впервые выполнены экспериментальные исследования кинетики растворения гранул PbO в расплаве свинца в зависимости от температуры и скорости теплоносителя, числа слоев (высоты засыпки) гранул PbO. Получена эмпирическая зависимость в виде безразмерного критериального

соотношения, характеризующая кинетику растворения в расплаве свинца стационарной засыпки гранул из PbO.

2. Впервые проведены экспериментальные исследования в условиях жидкометаллического контура по определению коэффициентов гидравлического сопротивления при прохождении ТЖМТ через засыпку из гранул оксида свинца в диапазоне скоростей (0,03 - 0,67) м/с. На основании полученных экспериментальных данных рекомендована зависимость для расчета коэффициентов гидравлического сопротивления слоя засыпки из гранул PbO.

3. Впервые разработаны и обоснованы конструкции массообменных аппаратов с внутренними и внешними нагревателями, механическими насосами, дискретной и непрерывной подачей газовой среды, капельного типа для циркуляционных стендов и статических установок с ТЖМТ.

4. Впервые выполнены испытания и опытная эксплуатация массообменных аппаратов на циркуляционных стендах (10 типов МА) и стационарных установках (2 типа МА). Общая наработка аппаратов составила более 75000 ч. Достигнутое время эксплуатации МА без его замены составляет 13000 ч.

5. Впервые разработана методика расчетно-экспериментального определения производительности массообменных аппаратов с различными побудителями расхода теплоносителя через засыпку из гранул PbO.

6. Впервые сформулирована концепция и структура автоматизированной системы регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ и выполнены комплексные исследования на неизотермическом циркуляционном контуре с ТЖМТ по отработке автоматизированного поддержания заданного кислородного режима в теплоносителе, используя массообменный аппарат и датчики термодинамической активности кислорода.

7. Впервые разработана конструкция массообменного аппарата для модульных РУ со свинцово-висмутовым теплоносителем с интегральной компоновкой первого контура (с объемом теплоносителя до 30 м³) и проведены экспериментальные исследования на макетном образце МА.

8. Впервые разработана конструкция массообменного аппарата для РУ со свинцовым теплоносителем с интегральной компоновкой первого контура (с объемом теплоносителя до 1000 м³) и выполнены расчетно-экспериментальные исследования для ее обоснования. Определены требования к высоте слоя засыпки из гранул оксида свинца и расходу теплоносителя через реакционную емкость МА, обеспечивающему приемлемую производительность данного устройства по кислороду.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что содержащиеся в ней результаты и разработки в значительной мере расширяют представления о физико-химических процессах, протекающих в циркуляционных неизотермических контурах с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями, о результатах их влияния на ТЖМТ, конструкционные материалы и оборудование контуров, о способах контроля и регулирования их интенсивности. Разработанные в диссертации конструкции 58 массообменных аппаратов, которые испытывались, эксплуатировались и планируются к эксплуатации на циркуляционных стендах и стационарных установках в ГНЦ РФ - ФЭИ, ЦНИИ КМ «Прометей», НИКИЭТ, ЦКБМ, ИРМ, НГТУ, НИТИ, ENEA (Италия), позволили и позволят в дальнейшем обеспечить противокоррозионную защиту (ресурс) конструкционных сталей исследовательских стендов с ТЖМТ. На основании этих результатов, а также выполненной в диссертации проработки МА для реакторных установок с теплоносителями Pb и Pb-Bi автором выданы рекомендации в материалы технических проектов массообменных аппаратов для реакторных установок «БРЕСТ-ОД-300» (с возможностью переноса в РУ «БР-1200»), «СВБР-100» (с возможностью переноса в РУ «МАСММ»).

Режимы работы разработанных в диссертации конструкций массообменных аппаратов, поставленных на исследовательские стенды с ТЖМТ или рекомендованных автором в технические проекты МА реакторных установок с ТЖМТ, позволят поддерживать заданные кислородные режимы для противокоррозионной защиты сталей как в реакторных установках со свинцом и свинцом-висмутом, так и в исследовательских стендах с ТЖМТ. Важно и то, что эти результаты и разработки могут быть применимы не только при создании и эксплуатации ядерных реакторов, но также и в других областях науки и техники.

Возможной областью их применения могут быть ускорительно управляемые системы (электроядерные установки), разрабатываемые во многих странах. В настоящее время в России проработаны варианты конструктивных схем нейтроногенерирующих мишеней, создана и испытана мишень, в которой пучок нейтронов воздействует через стальную мембрану на циркулирующий в замкнутом контуре расплав свинца с висмутом [10].

Методология и методы исследований

Методология работы состоит в изучении процесса растворения гранулированного оксида свинца в расплавах свинца (свинца-висмута) и разработке конструкций массообменных аппаратов, заполненных гранулированным PbO, для решения задач управляемой подпитки растворенным кислородом ТЖМТ исследовательских стендов и реакторных установок с интегральной компоновкой первого контура.

Методы исследований, примененные автором:

- метод водородного восстановления окисленных расплавов (для изучения растворимости кислорода в свинце (свинце-висмуте));

- метод измерения ТДА примеси растворенного кислорода в Pb (Pb-Bi) с использованием датчиков активности кислорода (ДАК) при изменении температуры, скорости ТЖМТ, числа слоев (высоты засыпки) гранул оксида PbO (для изучения кинетики растворения гранул в Pb (Pb-Bi) и определения производительности массообменных аппаратов - устройств подпитки ТЖМТ растворенным кислородом);

- рентгенофазовый метод анализа (для изучения процессов «отравления» поверхности гранул PbO примесью железа, находящейся в ТЖМТ);

- метод атомно-эмиссионного спектрометрического анализа (совместное определение примесей Fe, Cu, Ni, Co, Cr (в числе других определяемых элементов) в порошке или гранулах оксида PbO с пределом обнаружения – $(10^{-4} - 10^{-3})$ % мас.).

Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты экспериментально-расчетного определения температурной зависимости растворимости кислорода в свинце (свинце-висмуте).

2. Результаты экспериментально-расчетного исследования кинетики растворения гранул PbO в расплаве свинца в зависимости от температуры и скорости ТЖМТ, числа слоев (высоты засыпки) гранул оксида PbO.

3. Результаты разработки различных конструкций массообменных аппаратов для исследовательских стендов и установок с ТЖМТ и их длительной эксплуатации в составе экспериментальных стендов.

4. Результаты разработки конструкции массообменного аппарата для реакторной установки со свинцово-висмутовым теплоносителем с интегральной компоновкой первого контура (с объемом теплоносителя до 30 м³).

5. Результаты разработки конструкции массообменного аппарата для реакторной установки со свинцовым теплоносителем с интегральной компоновкой первого контура (с объемом теплоносителя до 1000 м³).

Степень достоверности и апробация результатов

Высокая степень достоверности основных научных положений и выводов обеспечивается воспроизводимостью результатов экспериментов, использованием на экспериментальных стендах современных методик исследований и метрологически аттестованных приборов.

Апробация результатов обеспечивалась тем, что основные положения диссертационной работы докладывались и получили одобрение на международной конференции по ядерной энергетике «ICONE-17» (Брюссель, Бельгия, 2009 г.), международной конференции по теплогидравлике ядерных реакторов «NURETH-11» (Авиньон, Франция, 2005 г.), международной конференции «Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development» (FR17) (Екатеринбург, Россия, 2017 г.), международной конференции «Fast Reactors and Related Fuel Cycles» (FR22) (Вена, Австрия, 2022 г.), международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (Обнинск, Россия, 2003, 2008, 2013, 2018 г.г.), научно-технической конференции «Теплофизика» (Обнинск, Россия, 2002, 2005, 2010 – 2015, 2018, 2020, 2022, 2024 г.г.), X Российской конференции «Металлургия расплавов и шлаков» (Екатеринбург – Челябинск, Россия, 2001 г.), конференции «Ярмарка инновационных решений для АЭС-2006 и Новой технологической платформы» (Москва, Россия, 2007 г.), XIV международной конференции «Безопасность АЭС и подготовка кадров» (Обнинск, Россия, 2015 г.), международной конференции «Инновационные проекты и технологии ядерной энергетике» (МНТК-2014) (Москва, Россия, 2014 г.), научно-технической конференции «Эксперимент-2010» (Нижний Новгород, Россия, 2010 г.), конференции «Инновации в атомной энергетике» (Москва, Россия, 2017 и 2019 г.г.), международном семинаре «Теплофизические свойства веществ» (Нальчик, Россия, 2001 и 2006 г.г.), всероссийской научной школе «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах» (Обнинск, Россия, 2010 г.), отраслевой научно-технической конференции молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам (Подольск, Россия, 2012 и 2015 г.г.), научно-технической конференции «КОМАНДА» (Санкт-Петербург, Россия, 2013 и 2015 г.г.), отраслевом семинаре Государственной корпорации «Росатом» «Актуальные вопросы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей РУ на быстрых нейтронах» (Обнинск, Россия, 2017 г.), Вторых Доллежалевских чтениях (Москва, Россия, 2018 г.), X международной конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) материалов» (Анапа, Россия, 2012 г.), XII международной конференции «NANO-2014» (Москва, Россия, 2014 г.).

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 113 работах, включая 29 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 8 статей в других научных журналах и сборниках, 65 докладов в сборниках конференций и научных семинаров различного уровня, 11 патентов на изобретения (Российская Федерация).

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в том, что он как основной исполнитель принимал ведущее участие на всех этапах работ, положенных в основу представленной диссертации: выполнение обзорного анализа существующих методов и средств регулирования содержания примеси растворенного кислорода в циркуляционных контурах и установках с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (Pb, Pb-Bi); формулирование задач экспериментально-расчетных исследований; разработка методик проведения экспериментов; разработка конструкций массообменных аппаратов и методик определения их производительности; разработка технологии изготовления гранул PbO для заполнения МА; проведение экспериментов на циркуляционных стендах и статических установках с ТЖМТ; обработка опытных данных с получением расчетных зависимостей и построением физических моделей; оформление результатов работ, включая подготовку материалов по массообменным аппаратам для исследовательских стендов и реакторных установок с интегральной компоновкой первого контура со свинцово-висмутовым и свинцовым теплоносителями.

Структура диссертации

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений, списка литературы из 197 наименований, приложения. Диссертация представлена на 357 листах, содержит 171 рисунок, 170 формул, 55 таблиц.

В первой главе диссертационной работы выполнены: обзор физико-химических процессов с участием примеси кислорода в теплоносителях Pb и Pb-Bi; анализ методов контроля содержания (термодинамической активности) примеси растворенного кислорода в ТЖМТ; анализ рекомендованных диапазонов содержания примеси растворенного кислорода в неизотермических контурах ЯЭУ и исследовательских стендов с теплоносителями Pb и Pb-Bi для пассивационного и эксплуатационного режимов работы; анализ результатов исследований температурного распределения примесей кислорода и железа в расплавах свинца и свинца-висмута. Рассмотрены достоинства и недостатки известных методов регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода.

Во второй главе диссертации представлены новые результаты физико-химических исследований в обоснование применения твердофазного метода регулирования содержания (термодинамической активности) примеси растворенного кислорода в свинцовом (свинцово-висмутовом) теплоносителе. В этой главе описаны методики экспериментальных исследований, результаты термодинамического анализа стойкости конструкционных керамических материалов (чувствительного элемента датчика активности кислорода в свинце (свинце-висмуте), керамического клея - ситалла для соединения элементов ДАК, материала тиглей), выбранных для

использования в экспериментах и контактировавших с ТЖМТ. Во второй главе также представлены результаты определения температурной зависимости растворимости кислорода в расплаве свинца (свинца-висмута), удельной скорости растворения гранул PbO в расплаве свинца в зависимости от скорости свинца и температуры, числа слоев (высоты засыпки) гранул PbO . Здесь также приведены результаты экспериментально-расчетного определения гидравлического сопротивления слоя засыпки гранул PbO при прохождении потока ТЖМТ. Полученные результаты необходимы для расчетов производительности и ресурса массообменных аппаратов различных конструкций, разрабатываемых для обеспечения заданных кислородных режимов как в исследовательских стендах, так и в реакторных установках с теплоносителями Pb и $Pb-Bi$.

В третьей главе диссертационной работы представлены результаты разработки и обоснования конструкций массообменных аппаратов для исследовательских стендов и установок с теплоносителями Pb и $Pb-Bi$. В ходе выполненных работ созданы конструкции МА со встроенными и внешними нагревателями, с осевыми и газлифтными насосами, с дискретной подачей газовой среды и капельного типа для циркуляционных стендов и статических установок с ТЖМТ. Разработана методика расчетно-экспериментального определения производительности массообменных аппаратов с различными побудителями расхода ТЖМТ через МА. Отработана технология получения прессованных гранул PbO для заполнения МА. С 2000 г. под руководством автора диссертации было разработано 58 массообменных аппаратов, которые испытывались, эксплуатировались и планируются к эксплуатации на циркуляционных стендах (10 типов МА) и стационарных установках (2 типа МА) в ГНЦ РФ - ФЭИ, ЦНИИ КМ «Прометей», НИКИЭТ, ЦКБМ, ИРМ, НГТУ, НИТИ, ENEA (Италия). Суммарное время работы всех МА составило более 75 000 ч.

В третьей главе сформулирована концепция автоматизированного регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ с использованием МА, выбран необходимый состав системы автоматизированного регулирования (САР) ТДА кислорода в ТЖМТ, разработана ее структура. Для автоматизированного управления содержанием кислорода в ТЖМТ в САР ТДА кислорода может быть применен достаточно распространенный тип автоматического регулятора с обратной связью - ПИД-регулятор. В главе 3 показано, что с помощью САР ТДА кислорода возможна индикация состояния поверхностей конструкционных сталей и оборудования первого контура ЯЭУ или циркуляционного контура с ТЖМТ без прекращения циркуляции теплоносителя, которая основывается на контроле скорости потребления кислорода контуром.

В четвертой главе диссертационной работы выполнены разработка и обоснование конструкции массообменного аппарата для регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе в реакторной установке с интегральной компоновкой первого контура и объемом теплоносителя $Pb-Bi$ до 30 м³.

Обоснована конструкция МА со встроенным нагревателем. Производительность каждого из четырех массообменных аппаратов по растворенному кислороду, подаваемому в свинец-висмут, составила $(1,3 \pm 0,4)$ г_[O]/ч при мощности нагревателя 4 кВт. Автором даны рекомендации по разработке массообменного аппарата для РУ с СВТ.

В пятой главе диссертации выполнены разработка и обоснование конструкции массообменного аппарата для регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинцовом теплоносителе реакторной установки с интегральной компоновкой первого контура и объемом теплоносителя до 1000 м³. Обоснована конструкция МА со встроенным насосом. Производительность каждого из четырех массообменных аппаратов по растворенному кислороду, подаваемому в свинцовый теплоноситель, составила (45 ± 10) г_[O]/ч при расходе Pb 5,5 м³/ч, температуре 420 °С и высоте слоя засыпки гранул PbO не менее 1 м. Рассмотрена также альтернативная конструкция МА с регулировочным клапаном. Проанализированы условия пригодности данной конструкции. Автором даны рекомендации по разработке массообменного аппарата со встроенным насосом для РУ со свинцовым теплоносителем.

В заключении представлены основные выводы по результатам диссертационной работы.

Благодарности

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору Г.И.Тошинскому, докторам технических наук В.М.Троянову и К.Д.Иванову, кандидатам технических наук А.Ю.Легких и Ю.М.Сысоеву, а также А.А.Симакову, О.В.Лавровой, В.М. Шелеметьеву, Р.П.Садовничему, С.Е.Харчуку и С.-А.С.Ниязову за помощь в решении отдельных задач настоящей работы и ценные советы.

Автор также отмечает участие и помощь на разных этапах работы докторов технических наук, профессоров П.Н.Мартынова, Ю.И.Орлова, Б.А.Шматко, М.Н.Арнольдова и кандидата технических наук В.А.Гулевского.

1 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ КОНТУРАХ И УСТАНОВКАХ С ТЯЖЕЛЫМИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ (Pb, Pb-Bi).

1.1 Актуальность регулирования содержания примеси растворенного кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях (Pb, Pb-Bi)

1.1.1 Источники поступления примеси кислорода в теплоносители Pb, Pb-Bi. Формы существования примеси кислорода в ТЖМТ

Источники поступления примеси кислорода в теплоносители Pb и Pb-Bi

Жидкометаллические теплоносители представляют собой раствор, основным компонентом которого является расплавленный металл-основа, а микрокомпонентами - различные примеси.

Поступление примесей в металл-основу может осуществляться двумя основными путями: генетически-производственным и эксплуатационным.

Первый путь поступления в свинец и свинец-висмут характерен для примесей, которые находятся в рассматриваемых металлах по причине природного сопутствия или попадают в металлы в процессе их производства из исходного сырья. Так, например, содержание примесей производственного характера в свинце и эвтектическом сплаве 44,5 % Pb - 55,5 % Bi лимитируется их содержанием в марках свинца и висмута, выпускаемых по соответствующим ГОСТ [11, 12].

Второй путь поступления примесей в теплоносители определяется условиями работы жидкометаллических контуров. К числу примесей эксплуатационного характера в свинцовом и свинцово-висмутовом теплоносителях относятся: железо, хром, никель (компоненты конструкционных сталей жидкометаллических контуров), кислород, водород (продукт разложения воды при течах ПГ в ТЖМТ, реагент для проведения водородной очистки шлаков на основе оксида свинца), углерод (продукт пиролиза масел циркуляционных насосов), кобальт, марганец и другие примеси, являющиеся либо легирующими добавками конструкционных сталей, либо продуктами активации теплоносителя и находящихся в нем примесей, либо продуктами деления ядерного топлива [13].

Среди неметаллических примесей свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей кислород является наиболее важным при эксплуатации установок с ТЖМТ.

В процессе эксплуатации данных установок путями поступления кислорода в теплоноситель являются:

- загрузка теплоносителя, содержащего кислород;
- адсорбция кислорода поверхностями контура, заполняемого впоследствии теплоносителем (в первый раз или после дренажа);
- разгерметизация контура, при которой в газовую полость попадает воздух;
- диссоциация защитных оксидных покрытий на сталях.

Формы существования примеси кислорода в расплавах Pb, Pb-Bi

Примеси присутствуют в жидкометаллических контурах в трех основных физических состояниях: в растворенной форме, в виде избыточной твердой фазы и в виде шлаков на границе раздела жидкого металла с защитной газовой средой и отложениями на внутренних поверхностях трубопроводов. Соотношение содержаний примеси в указанных формах определяется природой примеси и условиями эксплуатации теплоносителя. Кроме того примеси находятся в контуре в различных химических формах: в элементарной форме и в форме химических соединений [13].

О состоянии растворенной в расплаве жидкого металла примеси существуют различные мнения. Считают, что молекулы, в состав которых входят примеси, при растворении в металлическом расплаве диссоциируют на атомы или ионы. Причем, ионной форме отдается большее предпочтение [14]. Температура и термическая устойчивость молекул примесей определяют степень их диссоциации в расплаве металла. Примеси, находящиеся в диссоциированной форме, как правило, более химически активны.

Если атомы или ионы, находящиеся в расплаве, обладают значительным химическим сродством к другим примесным атомам, то они образуют в расплаве группировки, в пределах которых на определенный период времени возникают направленные связи.

Существование ассоциационных-диссоциационных процессов в системе расплав-примесь приводит к установлению определенной величины термодинамической активности примеси в расплаве.

Примесь, присутствующая в виде твердой фазы, может находиться в элементарном виде и в виде химических соединений. Последние образуются при взаимодействии примеси с основным компонентом расплава (Pb, Bi) или с другими примесями, компонентами конструкционных материалов. Опыт эксплуатации жидкометаллических реакторных установок со свинцово-висмутовым теплоносителем показал, что все металлические элементы-примеси (в основном являющиеся продуктами коррозии и деления ядерного топлива), сродство которых к кислороду больше, чем у свинца, образуя нерастворимые в расплаве оксиды, высаждаются на конструкционных материалах контура или концентрируются на поверхности раздела

«теплоноситель - защитный газ» по причине меньшей плотности по сравнению со свинцом или свинцом-висмутом [13]. Присутствие примесей в отложениях объясняется процессами кристаллизации примесей и их соединений из теплоносителя, адгезионными и гидродинамическими явлениями.

Примесь кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута может находиться в различных формах [14, 15]:

- в растворенном состоянии;
- в дисперсно-взвешенном состоянии, образуя твердую фазу, в виде соединений с компонентами конструкционных сталей и оксидов теплоносителя;
- в виде отложений оксидов на поверхностях раздела «газ - жидкий металл» и на поверхностях конструкционных материалов (сталей), контактирующих с расплавами.

При наличии в расплавах свинца и свинца-висмута растворенного кислорода, в связи с меньшим сродством к кислороду свинца и висмута, чем у основных компонентов стали (железа, хрома), на поверхностях конструкционных сталей жидкометаллического контура и оборудования формируются оксидные пленки. Оксидные пленки имеют структуру Me_xO_y , где Me - Fe, Cr и другие компоненты сталей [16 – 21].

Ввиду инертности оксидной пленки относительно жидкометаллической среды, хорошего ее сцепления с матрицей, способности к «залечиванию» дефектов при наличии растворенного кислорода в ТЖМТ, она защищает поверхность конструкционных сталей от прямого контакта с агрессивной жидкометаллической средой, при этом коррозионная стойкость сталей значительно возрастает [22].

В связи с вышеизложенным на сегодняшний день основным методом противокоррозионной защиты конструкционных сталей в среде ТЖМТ является кислородная пассивация их поверхностей.

1.1.2 Анализ результатов исследований температурного распределения примесей кислорода и железа в расплавах свинца и свинца-висмута

Содержание примеси кислорода в ТЖМТ является одним из главных факторов, влияющих на интенсивность и направление процессов массопереноса в циркуляционных контурах с теплоносителями Pb и Pb-Bi.

Как будет показано ниже, оптимальные концентрации кислорода могут во многом определяться видом распределения примесей в циркулирующем теплоносителе. Поэтому вопрос о виде распределения кислорода является чрезвычайно важным.

В реальном контуре с ТЖМТ все примеси в теплоносителе тем или иным образом взаимодействуют друг с другом. Поэтому распределение термодинамических активностей примесей в расплавах Pb (Pb-Bi), циркулирующих в неизотермическом контуре, не всегда соответствует изоконцентрационному распределению.

Влияние металлических и оксидных примесей на распределение кислорода в циркулирующем теплоносителе можно рассмотреть на примере взаимодействия примесей железа и кислорода в жидком свинце



где вид скобок соответствует агрегатному состоянию реагентов и продуктов реакции: «[...]» - растворенное (жидкое); «<...>» - твердое; «{...}» - расплав (жидкое).

Константа равновесия данной реакции

$$k_p = \frac{a_{Fe_3O_4} \cdot a_{Pb}^4}{a_{Fe}^3 \cdot a_{PbO}^4}, \quad (1.2)$$

где a - термодинамическая активность (с соответствующими индексами для реагентов и продуктов реакции (1.1)).

При наличии защитных оксидных покрытий на конструкционных сталях контура, т.е. при существовании твердой фазы Fe_3O_4 , можно принять $a_{Fe_3O_4} = 1$ и $a_{Pb} \approx 1$. Поэтому выражение для константы равновесия примет вид

$$k_p = \frac{1}{a_{Fe}^3 \cdot a_{PbO}^4}. \quad (1.3)$$

При этом надо иметь в виду, что содержание растворенного [PbO] в свинце (свинце-висмуте) определяет содержание растворенного кислорода в ТЖМТ.

Зная термодинамические свойства Fe_3O_4 , PbO, растворимости железа и кислорода в свинце, можно (в условиях термодинамического равновесия) каждой концентрации кислорода сопоставить соответствующую концентрацию растворенного железа.

Рассмотрим в общем виде поведение системы «кислород - железо - свинец (свинце-висмут)» в условиях неизотермического контура. В системе, находящейся в термодинамическом равновесии, активности растворенных железа и кислорода связаны уравнением

$$a_{Fe} = a_O^{-4/3} \cdot \exp\left(-\frac{4 \cdot \Delta G_{PbO}^0 - \Delta G_{Fe_3O_4}^0}{3RT}\right), \quad (1.4)$$

где: ΔG^0 - стандартный изобарно-изотермический потенциал образования вещества; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

В соответствии с этим уравнением в свинце (свинце-висмуте) устанавливаются равновесные концентрации растворенного железа и кислорода. Очевидно, что при переходе теплоносителя с одной температуры T_1 на другую T_2 начальные концентрации железа и кислорода в новых условиях будут равны исходным равновесным концентрациям при температуре T_1 .

Однако при этом система выйдет из термодинамического равновесия, так как с изменением температуры изменяются термодинамические потенциалы Гиббса оксидов железа и свинца, а также изменяются растворимости насыщения железа и кислорода. Новое термодинамическое равновесие установится после соответствующего обмена кислорода по реакции



в том или ином направлении, в зависимости от направления изменения температуры.

В результате перехода системы в новое термодинамическое равновесие и соответствующего обмена кислородом концентрация растворенного железа в ТЖМТ (изменится на величину $C_{\text{SFe}} \cdot (a_{\text{Fe}}^0 - a_{\text{Fe}})$), а концентрация растворенного кислорода в ТЖМТ изменится на величину $C_{\text{SO}} \cdot (a_{\text{O}}^0 - a_{\text{O}})$. Здесь C_{SFe} и C_{SO} – концентрации насыщения железа и кислорода в ТЖМТ, а a_{Fe}^0 и a_{O}^0 - термодинамические активности железа и кислорода в ТЖМТ при начальном термодинамическом равновесии.

Естественно предположить, что отношение этих двух выражений можно определить через стехиометрию реакции (1.5).

Таким образом, для определения двух неизвестных a_{Fe} и a_{O} в новом при T_2 термодинамически равновесном состоянии можно составить систему двух уравнений:

$$\begin{cases} a_{\text{Fe}} = a_{\text{O}}^{-4/3} \cdot \exp\left(-\frac{4\Delta G_{\text{PbO}}^0 - \Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0}{3RT}\right); \\ \frac{167,54}{64} = \frac{C_{\text{SFe}} \cdot (a_{\text{Fe}}^0 - a_{\text{Fe}})}{C_{\text{SO}} \cdot (a_{\text{O}}^0 - a_{\text{O}})} \end{cases} \quad (1.6)$$

Решая ее относительно a_{O} , получим:

$$a_{\text{O}} + b \cdot a_{\text{O}}^{-4/3} + C = 0, \quad (1.7)$$

где b , c - константы, вычисляемые по справочным данным [23] в зависимости от начальной температуры T_1 , конечной температуры T_2 и исходной равновесной концентрации кислорода при температуре T_1 .

Рассчитанные с использованием уравнения (1.7) возможные показания датчиков ТДА кислорода, описанные в разделе 1.2.5 настоящей работы, приведены на рисунке 1.1.

Из приведенных результатов видно, что по мере раскисления теплоносителя показания датчиков кислорода переходят от линий изоконцентраций кислорода к линиям, параллельным линиям изоконцентраций железа, равновесных с растворенным кислородом. Уменьшение концентрации кислорода и увеличение концентрации железа в свинце приводит к тому, что примесь железа начинает определять вид распределения примеси кислорода в раскисленном свинце.

Аналогичным образом выполняются расчеты для сплава свинец-висмут. Их результаты приведены на рисунке 1.2.

Экспериментальным подтверждением результатов вышеприведенных расчетов служат данные, полученные при проведении исследований на лабораторных контурах и установках ГНЦ РФ - ФЭИ [24, 25].

На рисунке 1.3 приведены показания ДАК, зафиксированные при проведении коррозионных испытаний конструкционных материалов в циркуляционном контуре со свинцовым теплоносителем [24]. В процессе испытаний происходило «естественное» раскисление теплоносителя вследствие поступления в теплоноситель металлических примесей (компонентов конструкционных материалов). Из рисунка 1.3 видно, что распределения показаний ДАК, расположенных в различных температурных зонах контура, отличаются от изоконцентрационного. При этом указанные отличия при $C \cong 10^{-5} \% \text{ мас.}$ очень малы и увеличиваются по мере уменьшения количества растворенного в теплоносителе кислорода. При этом фиксируемая концентрация кислорода в «холодной» зоне заметно меньше фиксируемой концентрации в «горячей» зоне.

На рисунке 1.4 приведены показания ДАК при раскислении теплоносителя после подачи в него заданной дозы кислорода [25]. Здесь также наблюдается распределение кислорода, существенно отличающееся от изоконцентрационного. Наблюдаются также и большие концентрации кислорода в «горячей» зоне.

Углубленное изучение влияния различных факторов на распределение кислорода в свинецсодержащих теплоносителях проведено в цикле работ, основные результаты которых представлены в [26]. В этих работах получены результаты, указывающие на возможность неизоконцентрационного распределения кислорода в теплоносителях Pb и Pb-Bi в сравнительно

больших контурах различной конструкции и в различных гидродинамических и температурных условиях. Особый интерес представляют данные, полученные в исследованиях [26, 27] по методикам «быстрого» ($\Delta t/\Delta \tau < 1$ °C/с) и «медленного» ($\Delta t/\Delta \tau > 100$ °C/ч) термоциклирования теплоносителя с заданным содержанием примесей. Вышеуказанные методики были разработаны для проведения фундаментальных исследований физико-химических свойств свинецсодержащих теплоносителей, содержащих разнообразные взаимодействующие примеси.

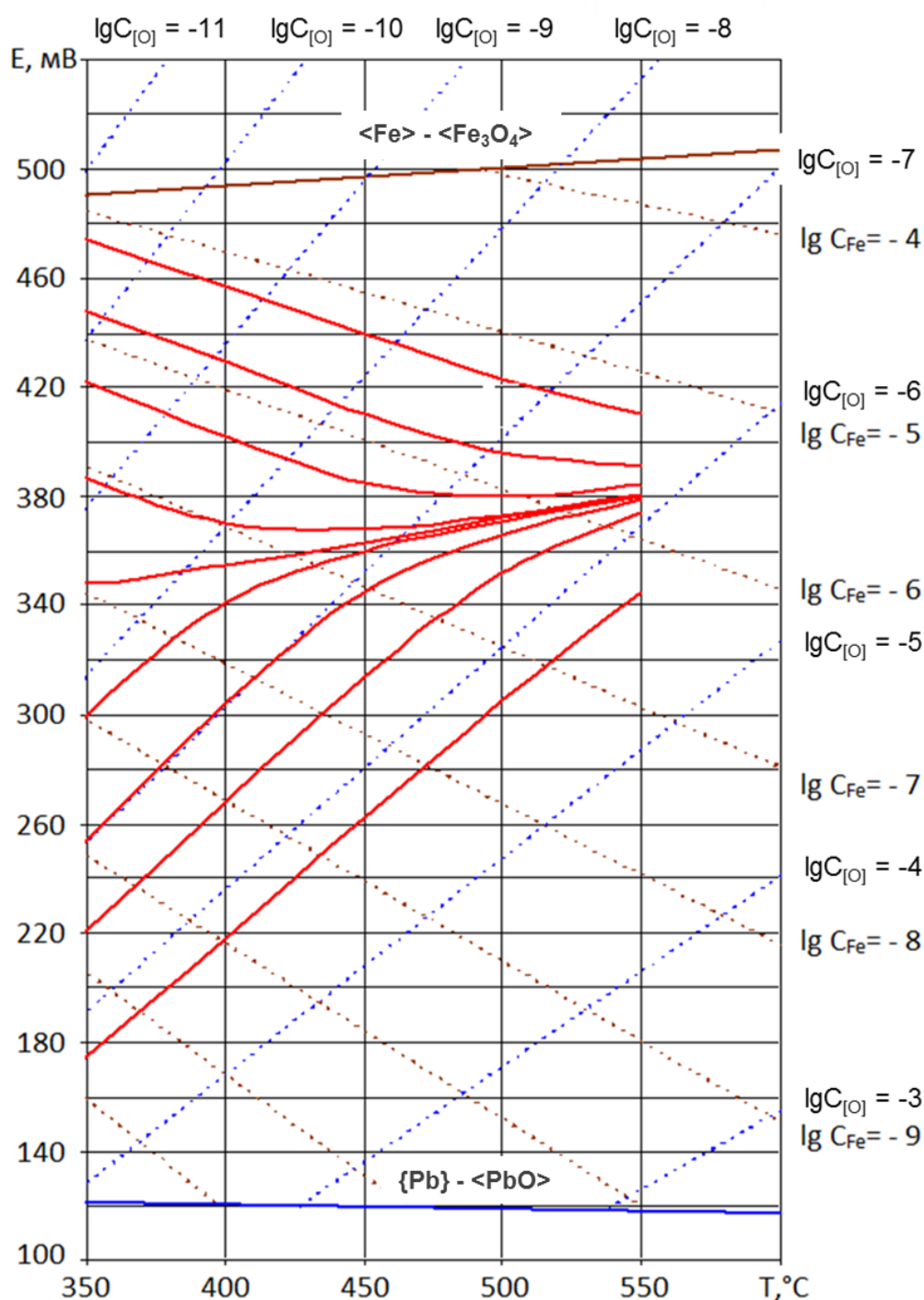


Рисунок 1.1 - Расчетные показания датчиков ТДА кислорода (электрод сравнения – $Bi-Bi_2O_3$) в свинце

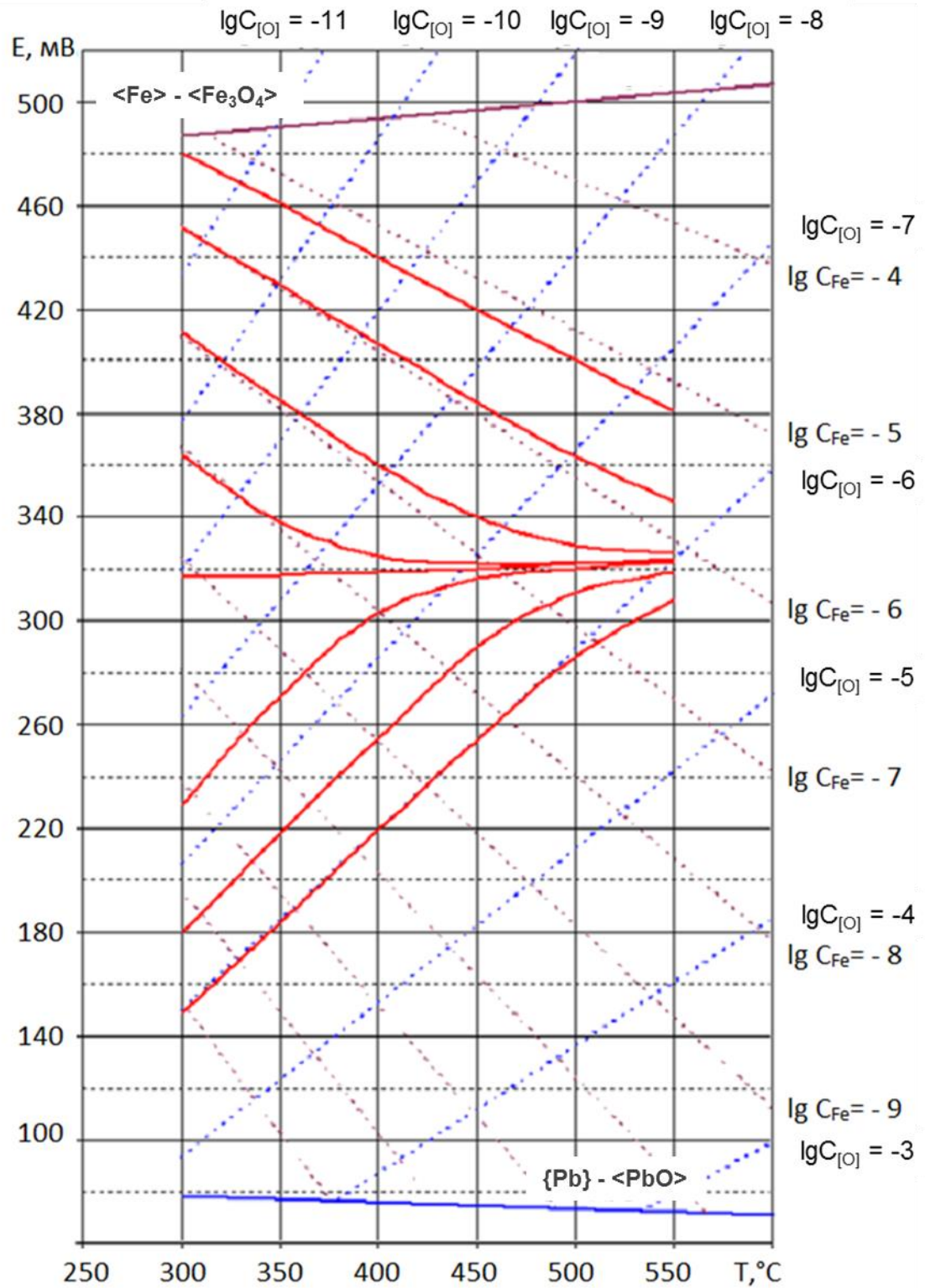


Рисунок 1.2 - Расчетные показания ДАК (электрод сравнения – $Bi-Bi_2O_3$) в расплаве $Pb - Bi$

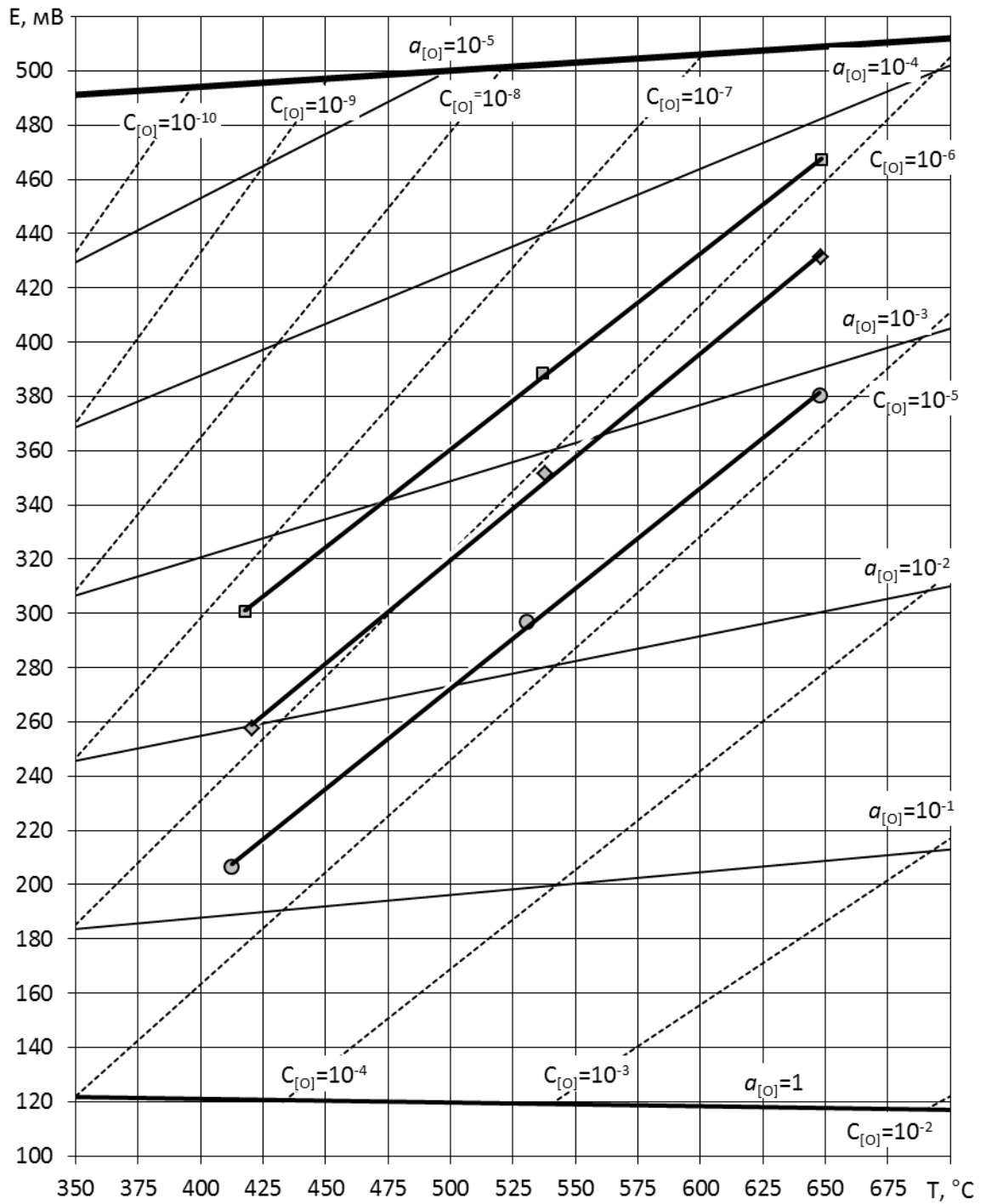


Рисунок 1.3 - Показания датчиков ТДА кислорода (электрод сравнения – $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$) при коррозионных испытаниях в свинцовом теплоносителе

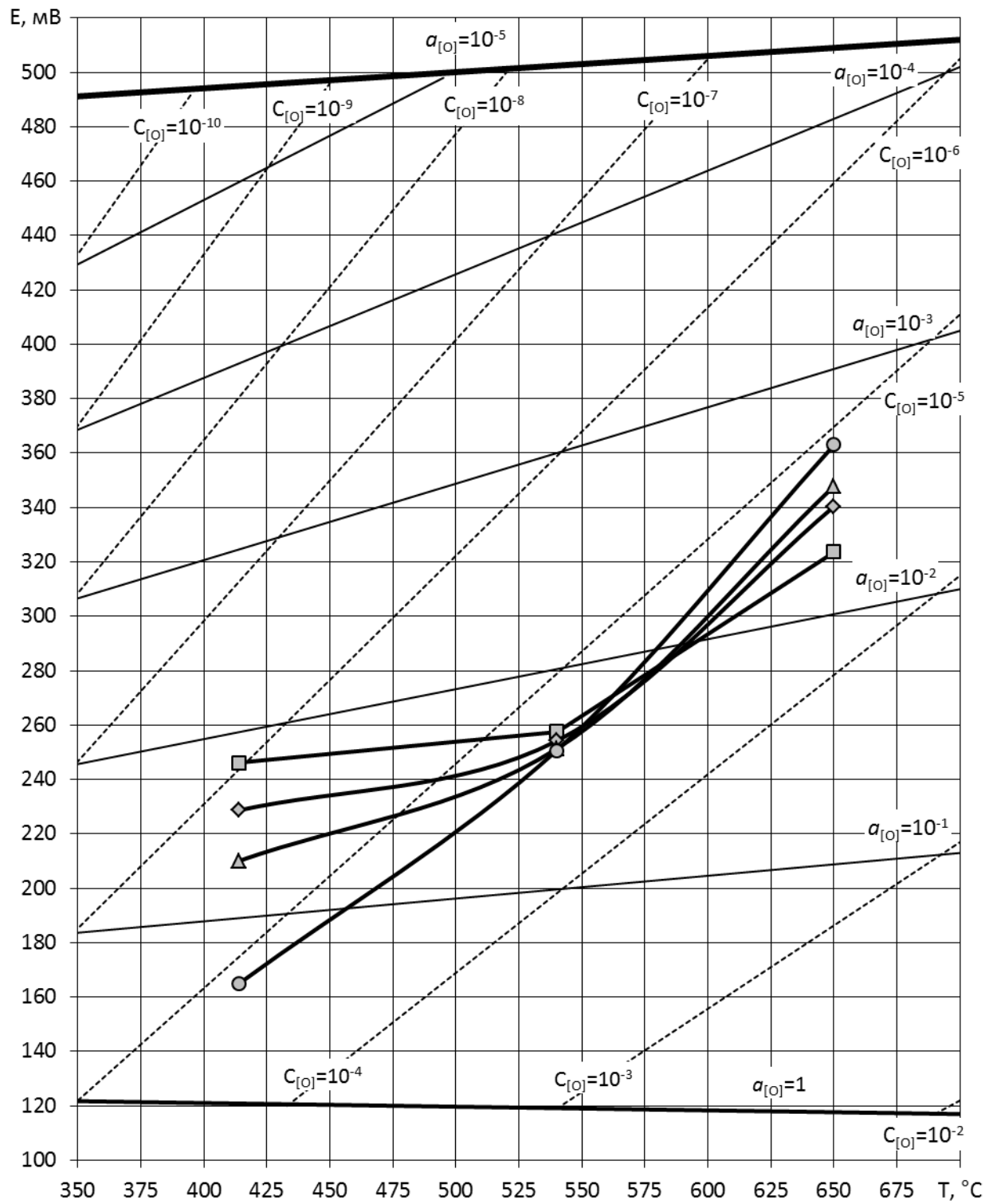


Рисунок 1.4 - Показания датчиков ТДА кислорода (электрод сравнения – $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$) при раскислении свинцового теплоносителя

В результате проведенных исследований экспериментально подтверждена возможность неизоконцентрационного распределения примеси растворенного в теплоносителе кислорода в неизотермическом контуре циркуляции (см. рисунок 1.5 и рисунок 1.6). Получены данные, касающиеся вопросов форм существования примесей в реальных теплоносителях на основе свинца, взаимодействия примесей между собой, образования и распада продуктов этих взаимодействий в зависимости от температурных условий в циркуляционном контуре. Экспериментально показано, что в реальном теплоносителе кислород всегда находится как в растворенном виде, так и в виде различных оксидных образований (вероятнее всего в растворенном или коллоидном виде). Эти оксидные образования могут распадаться с выделением кислорода в расплав при температурах ниже ~ 500 °C и образовываться, связывая растворенный в расплаве кислород, при температурах выше ~ 500 °C. Количество присутствующего в теплоносителе кислорода может в несколько раз превышать расчетные значения, определенные по показаниям кислородных датчиков. Оксидные образования (PbO и смешанные плюмбоферритные оксиды), с точки зрения термодинамики, менее устойчивы, чем Fe₃O₄. Присутствующий в них кислород является «активным» и может участвовать в процессах пассивации поверхностей контура. Реальный теплоноситель обладает внутренними запасами кислорода, противодействующими протеканию коррозионных процессов.

Основными факторами, влияющими на характер распределения кислорода в теплоносителе, являются:

- взаимодействие растворенных в теплоносителе кислорода и металлических примесей;
- распад и образование оксидных фаз;
- присутствие в контуре источников кислорода (например, оксид PbO) и его стоков (например, окисление диффузионно-выходящих из стали компонентов, окисление поверхностей стали);
- максимальная и минимальная температуры теплоносителя в контуре и величина их перепада;
- скорость циркуляции теплоносителя и скорость изменения температуры в контуре в целом и в его отдельных зонах;
- общее содержание кислорода и металлических примесей в теплоносителе и многое другое.

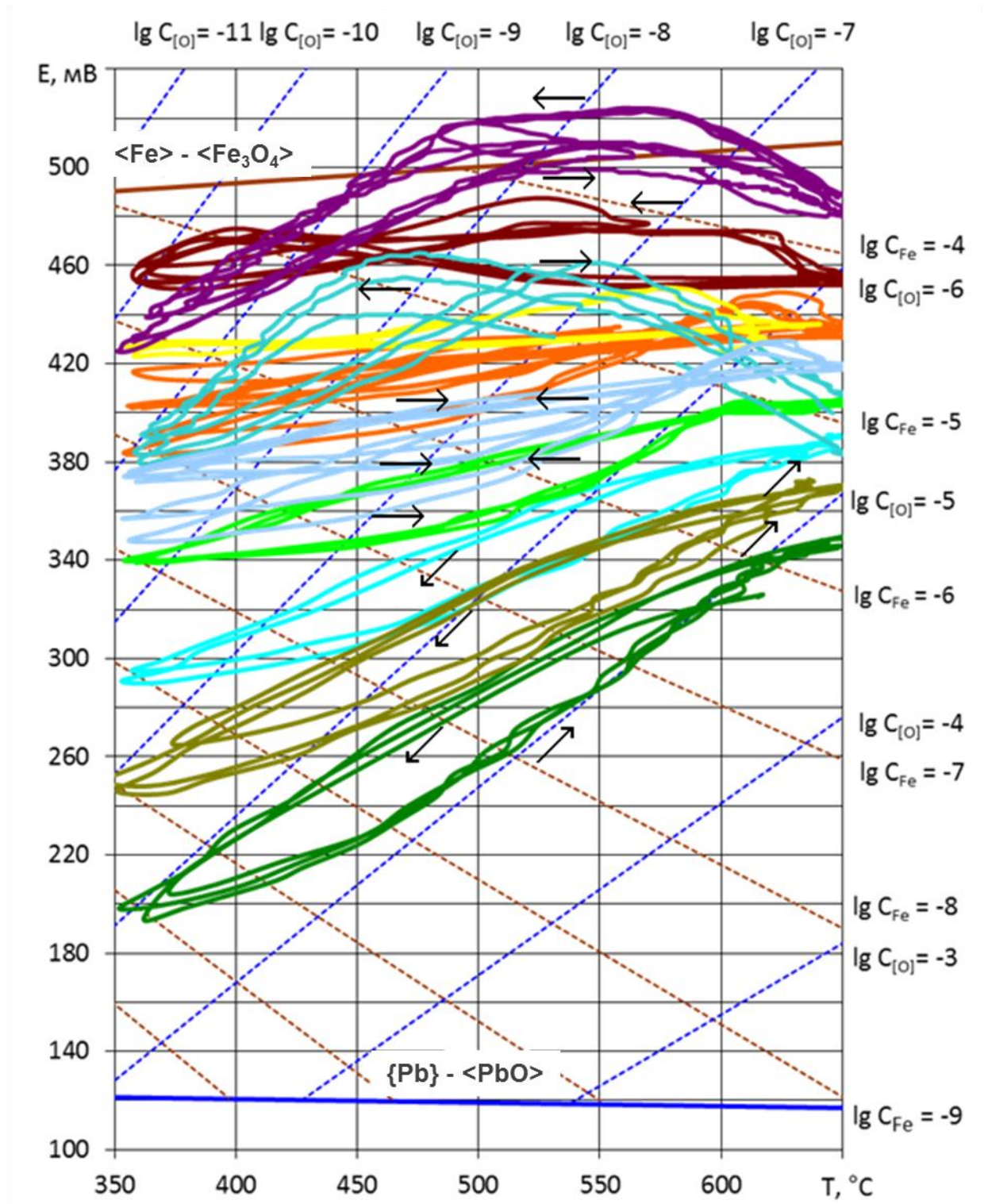


Рисунок 1.5 - Показания ДАК (электрод сравнения – $Bi-Bi_2O_3$) при «быстром» термоциклировании свинцового теплоносителя ($\Delta T/\Delta \tau \approx 1$ °C/с)

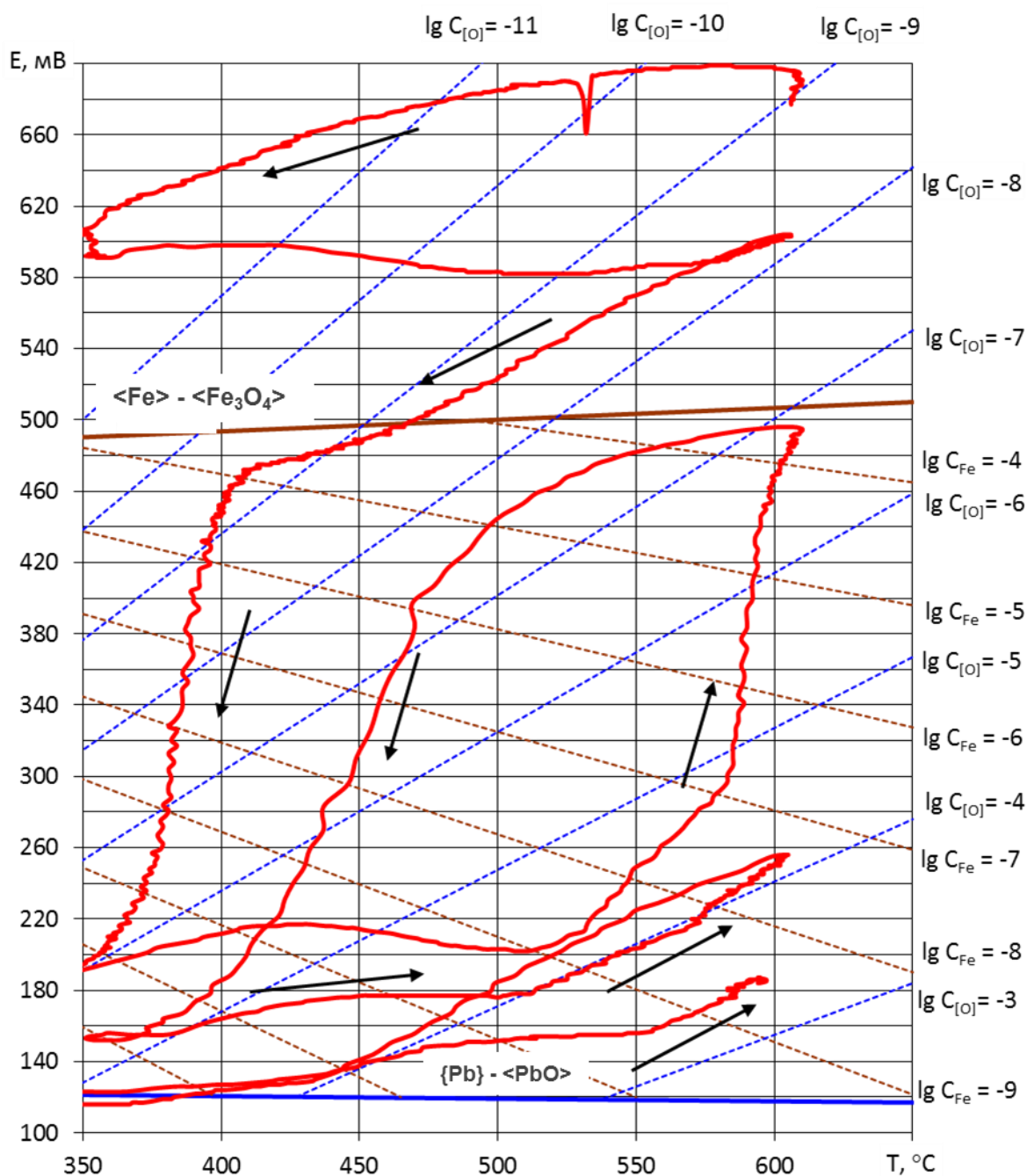


Рисунок 1.6 - Показания ДАК (электрод сравнения – Bi-Bi₂O₃) при «медленном» термоциклировании свинцового теплоносителя ($\Delta t/\Delta \tau \approx 100$ °C/ч). Стрелками указано направление изменения температуры расплава (нагрев, охлаждение)

Полученные на лабораторных установках для «быстрого» и «медленного» термоциклирования результаты качественно совпадают с результатами измерений распределений кислорода непосредственно в неизотермическом контуре с тяжелыми теплоносителями [28].

Представленные выше расчетные и экспериментальные данные опровергают представления об обязательном изоконцентрационном распределении кислорода и возможности контроля этого распределения и процессов массопереноса при помощи одного сенсора кислорода. Очевидно, что для проведения исследований в сравнительно больших неизотермических контурах необходимо рекомендовать использовать несколько датчиков активности кислорода. Они должны располагаться в потоке теплоносителя в зонах с минимальной, максимальной и промежуточной температурами.

Отдельно следует отметить, что в стендах и установках, где отсутствует эффективная штатная водородная очистка теплоносителя, при ремонтах и перегрузках оборудования создаются условия для формирования шлаковых связнодисперсных образований на основе теплоносителя и оксида свинца, запассивированных с поверхности оксидом железа. В этих образованиях содержится относительно большое количество «связанного», временно неактивного кислорода. Однако при определенных условиях этот «запас» может неконтролируемо влиять на кислородный потенциал ТЖМТ [29].

На распределение кислорода может существенным образом влиять конструкция контура, а также количество и локализация в нем окислительно-восстановительной газовой фазы и ее состав.

В работах [29, 30] рассмотрено влияние на состояние теплоносителя газовой фазы, содержащей H_2 и H_2O . Такая газовая фаза, как правило, всегда присутствует в контурах. Она образуется при течах парогенераторов, проведении водородной очистки теплоносителя и в некоторых других ситуациях (например, при попадании в теплоноситель масла циркуляционных насосов). При взаимодействии газовой фазы с теплоносителем протекает реакция



где: « $[O]$ » - растворенный в теплоносителе кислород; а скобки « $(...)$ » обозначают газообразное состояние водорода и водяного пара.

Константа равновесия данной реакции

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot a_{[O]}}, \quad (1.9)$$

здесь P_{H_2O} и P_{H_2} - парциальные давления водяного пара и водорода в газовой смеси.

При протекании реакции (1.1.9) происходит обмен кислородом между газовой и конденсированной фазами. В результате этого изменяется термодинамическая активность кислорода.

С учетом справочных данных [23] по термодинамическим свойствам оксидов теплоносителей и водяного пара определяется зависимость равновесной активности кислорода в

свинцосодержащих теплоносителях от температуры и величины отношения парциальных давлений водяного пара и водорода (P_{H_2O} / P_{H_2}). Она выражается уравнениями:

$$\lg a_{[O]} = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - 2,06 \cdot \frac{10^3}{T} - 2,13 \quad (1.10)$$

(свинец-висмут),

$$\lg a_{[O]} = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - 1,51 \cdot \frac{10^3}{T} - 2,18 \quad (1.11)$$

(свинец).

На рисунке 1.7 для свинца приведены графические зависимости $E - T - C_{[O]} - \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$.

Аналогичный вид они носят и для Pb-Bi.

Из приведенных на рисунке 1.7 зависимостей следует, что в результате взаимодействия теплоносителя с газовой смесью H_2 и H_2O может существенным образом измениться исходный вид распределения кислорода, как во всем теплоносителе, так только в его части. При этом изменение исходного распределения кислорода происходит как за счет изменения содержания кислорода в теплоносителе, так и за счет постоянного протекания окислительно-восстановительных реакций между теплоносителем и газовой фазой.

Степень искажения исходного кислородного распределения и его окончательный вид определяется следующими, как правило, связанными между собой факторами:

- видом и поверхностью контакта теплоносителя и смеси;
- соотношением масс теплоносителя и газовой смеси в зоне реакции;
- составом и локализацией газовой смеси;
- температурными и гидродинамическими условиями в контуре;
- интенсивностью поступления в теплоноситель металлических примесей и другими факторами.

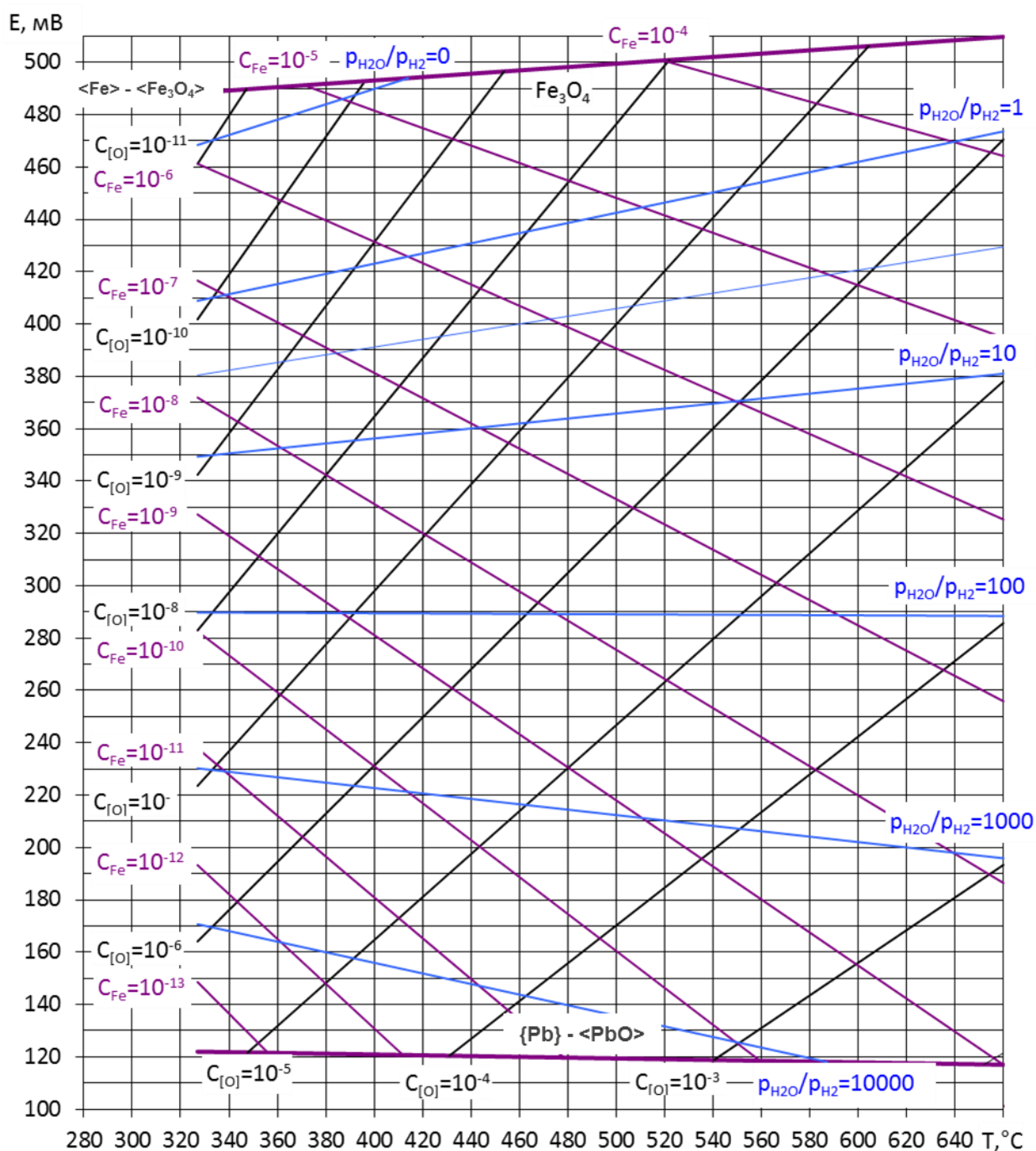


Рисунок 1.7 - Диаграмма $E - T - C_{[O]} - \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ для расплава свинца

Очевидно, что вышеприведенные факторы во многом определяются конструкцией контура, зависят от геометрии, температурных и других условий и гидродинамики контура. Например, вид контакта теплоносителя и рассматриваемой газовой смеси (контакт со смесью, равномерно распределенной в виде пузырьков во всем объеме теплоносителя или только в части объема теплоносителя, контакт на границе раздела «расплав - газ», разные сочетания указанных контактов) и площадь контакта определяются местом ввода смеси, наличием в контуре газовых

полостей, зон сепарации газа, интенсивностью сепарации, дробления и транспортировки газовой фазы. Интенсивность поступления в теплоноситель металлических примесей определяется температурными условиями, геометрией, гидродинамикой контура, а также зависит от вида применяемых конструкционных сталей.

Представленные в настоящем разделе материалы указывают на необходимость дополнительного учета возможного влияния на распределение кислорода в теплоносителе наличия в контуре окислительно-восстановительной газовой фазы и конструктивных особенностей контура. Это еще раз подтверждает целесообразность установки нескольких датчиков кислорода по контуру. Располагать их целесообразно после участков контура, в которых возможно взаимодействие теплоносителя и газовых смесей, интенсивное растворение оксидных загрязнений, повышенный выход из конструкционных материалов металлических компонентов.

Рассмотренные выше материалы позволяют при проектировании конкретной неизотермической установки с ТЖМТ учитывать в расчетах производительности устройств ввода растворенного кислорода в теплоноситель ограничение для «холодных» участков контура циркуляции в части предотвращения высаживания там твердой (избыточной) фазы оксида свинца.

Из вышесказанного следует, что при разработке каждой ЯЭУ с ТЖМТ необходимо проводить расчет массопереноса примеси кислорода по контуру, учитывая особенности конструкции, теплогидравлических параметров, режимов работы установки.

Следовательно, моделирование массопереноса примеси кислорода и продуктов коррозии в контурах со свинцовым и свинцово-висмутовым теплоносителями является актуальной на сегодняшний день задачей.

Известны результаты разработки комплекса «MASKA-LM» [31 – 33], предназначенного для расчетного моделирования пространственных трехмерных процессов гидродинамики, теплообмена и массопереноса в обоснование «кислородной» технологии поддержания качества тяжелого жидкометаллического теплоносителя в ядерных реакторах нового поколения.

Перенос кислорода потоком теплоносителя в первом контуре реакторной установки с ТЖМТ моделируется в неизотермических условиях, которые определяют протекание химических реакций между компонентами примеси и материалами контура. При выполнении требований технологии ТЖМТ в установленных эксплуатационных регламентах на конкретных установках можно полагать, что примеси (компоненты стали, диффузионно-выходящие сквозь защитную оксидную пленку в теплоноситель, растворенный кислород, мелкодисперсные примеси, являющиеся продуктами окисления компонентов сталей) не оказывают существенного влияния на гидродинамику и теплообмен в контурах. В этом случае в специальном комплексе «MASKA-LM» [32] расчет течения и температуры является независимым от расчета

распределения концентраций компонентов примесей. Поэтому на первом этапе возможно выполнение расчетов течения и температуры теплоносителя с использованием CFD-модуля, а на втором этапе, используя рассчитанные скорости и температуры теплоносителя, можно рассчитать распределения концентраций компонентов примесей с использованием модуля массопереноса.

В случае доработки программного комплекса «MASKA-LM» его можно будет использовать для расчетов трехмерного неизотермического течения теплоносителя в первом контуре реакторной установки с ТЖМТ совместно с расчетами массопереноса и взаимодействия компонентов примесей в обоснование «кислородной» технологии поддержания качества свинцового теплоносителя.

В задачи настоящей диссертационной работы расчетное моделирование теплогидравлики и массопереноса не входит.

1.1.3 Роль регулирования содержания примеси растворенного кислорода в свинце и свинце-висмуте для обеспечения коррозионной стойкости контактирующих с ними конструкционных сталей

Уже на начальном этапе исследований было установлено, что Pb и Bi отличаются высокой коррозионной агрессивностью относительно металлов, сталей и сплавов [34].

Важнейшим фактором, влияющим на коррозионную стойкость сталей в ТЖМТ, как показано во многих исследованиях [16 – 21], является концентрация кислорода, растворенного в ТЖМТ. При определенном уровне концентрации растворенного кислорода ($C_i > C_{min}$) на стали формируется защитная оксидная пленка (пассивное состояние материала), которая препятствует коррозионному воздействию агрессивной жидкометаллической среды (Pb-Bi, Pb) на матрицу стали. При концентрации кислорода $C_i < C_{min}$ пассивационная защита стали не достигается.

Таким образом, для формирования защитных оксидных слоев на поверхностях конструкционных сталей циркуляционного контура и оборудования необходим эффективный контроль и регулирование содержания примеси растворенного кислорода в теплоносителе Pb (Pb-Bi).

Принимая во внимание достигнутый уровень разработки технологии кислородной пассивации сталей в жидкометаллических контурах посредством поддержания заданного кислородного режима теплоносителя Pb и Pb-Bi в процессе эксплуатации, этот метод антикоррозионной защиты сталей был рекомендован материаловедцами для конструкционных сталей I контура перспективных РУ с ТЖМТ (РУ «СВБР-100» с теплоносителем 44,5 % Pb - 55,5 % Bi, РУ «БРЕСТ-ОД-300» со свинцовым теплоносителем) [35, 36].

Одним из главных вопросов при этом является определение диапазона концентраций растворенного кислорода в свинце (свинце-висмуте), при котором обеспечивается антикоррозионная защита конструкционных сталей, контактирующих с ТЖМТ.

С целью определения данного кислородного режима в ГНЦ РФ - ФЭИ проводились стендовые коррозионные испытания образцов-макетов твэлов с оболочкой из стали ЭП-823 как в режиме повышенного, так и в условиях пониженного содержания примеси растворенного кислорода в теплоносителе, результаты которых представлены в [22].

В результате материаловедческих исследований и всех этапов стендовых испытаний образцов из стали ЭП-823 (как в состоянии поставки, так и предварительно оксидированных образцов указанной стали) было установлено, что их экспозиция в кислородном режиме свинцового теплоносителя $C_{[O]} = (1-4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ при температурах 500 - 650 °С в течение испытаний суммарной длительностью более 16000 ч не привела к развитию так называемых «кислородной» и «жидкометаллической» видов коррозии.

Коррозионные стендовые испытания образцов оболочек макетов твэлов из стали ЭП-823 в потоке свинца с повышенным содержанием растворенного кислорода $C_{[O]} = (3 - 5) \cdot 10^{-5} \% \text{ мас.}$ при температурах 500 - 650 °С суммарной длительностью до 3000 ч привели к более значительному окислению образцов стали, чем испытания в условиях содержания кислорода $C_{[O]} = (1 - 4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ При всех исследованных температурах окисление стали ЭП-823 в расплаве свинца с повышенным содержанием кислорода при длительности испытаний более 1500 ч можно классифицировать как «кислородную» коррозию [21].

Результаты материаловедческих исследований кинетики окисления образцов из стали ЭП-823 в потоке Рb в условиях пониженного содержания кислорода $C_{[O]} = 1 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-7} \% \text{ мас.}$ показали, что при выбранном кислородном режиме «жидкометаллической» коррозии не обнаружено ни на одном из исследованных трубчатых образцов при всех температурах (из диапазона 500 - 650 °С) и временах выдержки [21].

В то же время при отсутствии коррозионных повреждений в зоне свободного обтекания трубчатых образцов после испытаний в данном кислородном режиме наблюдалось наличие коррозионно-эрозионных повреждений на концевых участках трубчатых образцов в районе их дистанционирования в решетках [21].

Аналогичные исследования были выполнены для стали ЭП-302 при температурах 500 - 550 °С, результаты которых представлены в [37].

По итогам проведенных материаловедческих испытаний сталей ЭП-823 и ЭП-302 рекомендованными диапазонами содержания примеси растворенного кислорода в свинце (свинце-висмуте) и температуры при эксплуатации запассивированных сталей в составе контуров и установок являются [37, 38]:

для свинца - $C_{[O]} = (1 - 4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ и $T = 400 - 620 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (в неизотермическом режиме работы);

для свинца-висмута - $C_{[O]} = (1 - 4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ и $T = 340 - 620 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (в неизотермическом режиме работы).

В качестве нормируемого параметра, характеризующего кислородный режим ТЖМТ, также используется параметр термодинамической активности кислорода. В общем виде, этот параметр выражается через соотношение

$$a_{[O]} = \frac{p_O}{(p_O)_{\text{станд}}}, \quad (1.12)$$

где: p_O - измеряемое парциальное давление атомарного кислорода в ТЖМТ; $(p_O)_{\text{станд}}$ - парциальное давление атомарного кислорода в ТЖМТ в стандартном состоянии (за стандартное состояние в данном случае принято равновесие жидкой фазы ТЖМТ и твердого оксида на основе компонентов теплоносителя).

Концентрация примеси растворенного кислорода в ТЖМТ может быть выражена как

$$C_{[O]} = a_{[O]} \cdot C_{s[O]}, \quad (1.13)$$

где $C_{[O]}$ и $C_{s[O]}$ - текущая и предельная концентрации кислорода в теплоносителе при данной температуре, соответственно.

Условия обеспечения противокоррозионной стойкости сталей и отсутствия шлаконакопления в контуре циркуляции достигаются путем поддержания кислородного режима в неизотермических контурах ЯЭУ с ТЖМТ на уровнях:

- $C_{[O]} = (5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}) \% \text{ мас.}$ [39] (для внутриконтурной пассивации сталей РУ);
- $C_{[O]} = (1 - 4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ [40] (для завершения пассивации и дальнейшей эксплуатации РУ).

При эксплуатации РУ на энергетических уровнях мощности используется эксплуатационный кислородный режим теплоносителя.

На диаграмме $\lg a_{[O]} - \frac{1}{T}$ (рисунок 1.8) диапазоны изменения ТДА кислорода при пассивационном и эксплуатационном режимах ограничены двумя прямыми, соответствующими расчетным значениям концентраций кислорода, указанным выше.

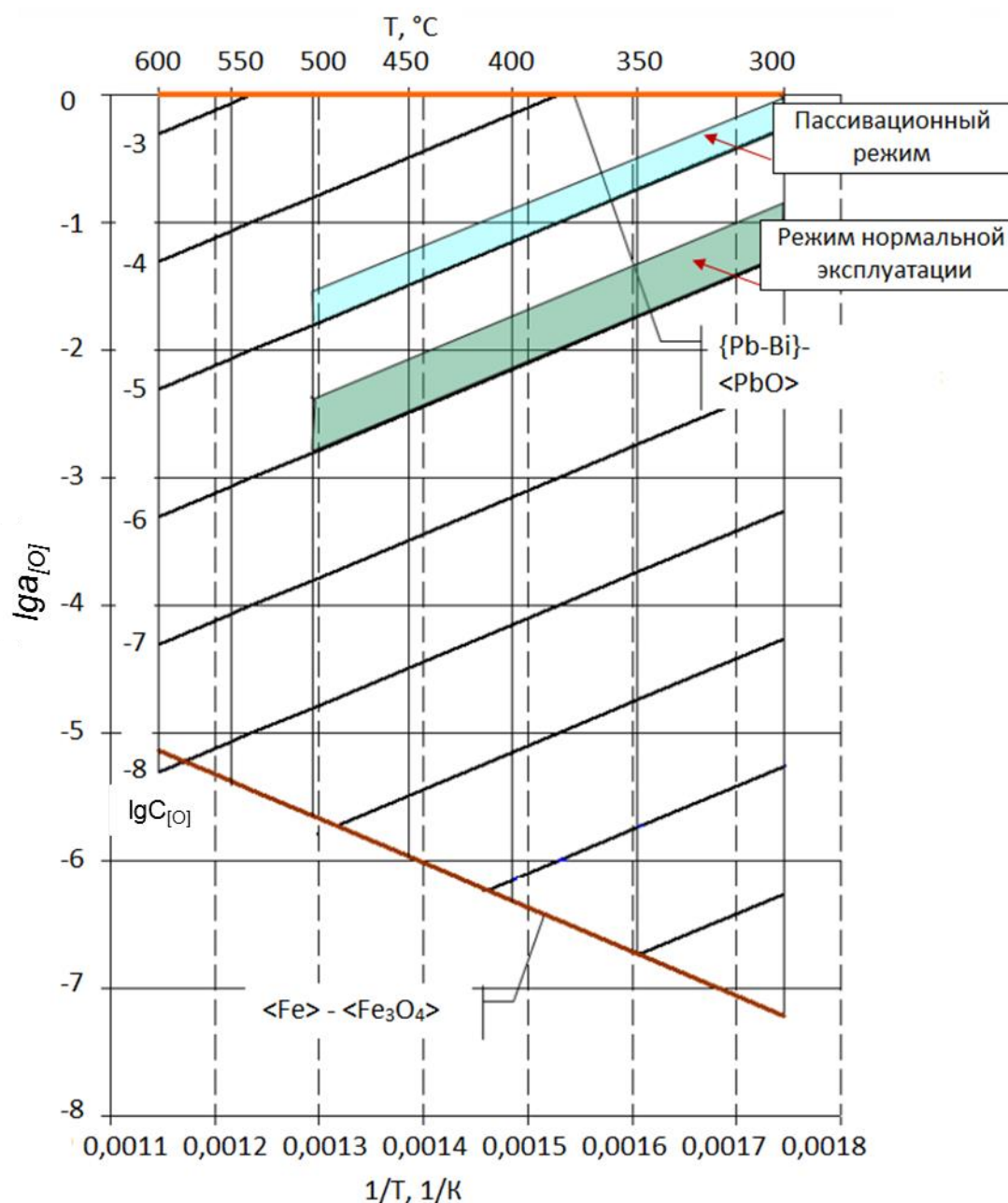


Рисунок 1.8 - Пассивационный и эксплуатационный диапазоны регулирования ТДА кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе

1.2 Анализ существующих методов и средств контроля содержания примеси кислорода в теплоносителях Pb и Pb-Bi

Надежная работа контура с жидкометаллическим теплоносителем требует контроля состава, количества и состояния в нем примесей с целью прогнозирования работоспособности контура и проведения оперативных или профилактических мероприятий по обеспечению безопасной и экономичной работы установки. Существуют и описаны в литературе методы контроля содержания примесей в ТЖМТ с отбором проб на вынос и методы оперативного

непосредственного контроля в контуре [41 – 45]. Рассмотрим здесь наиболее часто встречающиеся на практике методы контроля.

1.2.1 Методы и средства контроля проб ТЖМТ

Сливные пробоотборники

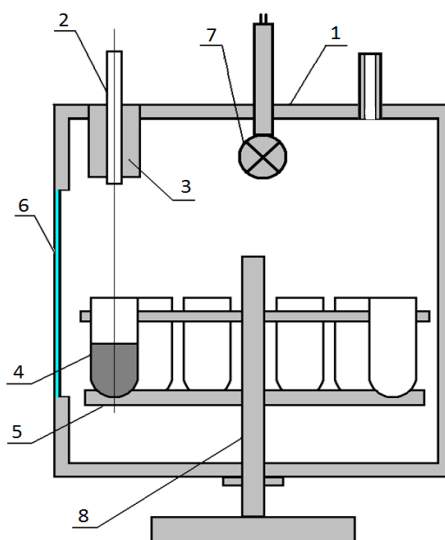
Для проведения химического или химико-спектрального анализа теплоносителя свинец и свинец-висмут отбирают его пробы. В зависимости от конкретной ситуации используют различные устройства и методики отбора проб, в частности, описанные в источниках [41 – 43]. При этом обеспечивается полная идентичность количественного и качественного состава примесей в отобранной пробе и в теплоносителе.

На циркуляционных установках с помощью сливного пробоотборника пробы отбирают через регулирующий сильфонный вентиль, располагающийся непосредственно над герметичной камерой, в которой на специальной поворотной платформе размещены стеклянные ампулы. На рисунке 1.9 представлена конструкция камеры сливного пробоотборника. Небольшой отрезок трубы 2, один конец которой вварен через отверстие в нижней части вентиля под его клапаном, а другой точно направлен в ампулу 4, расположен в камере 1 и имеет автономный обогреватель 3.

При закрытом положении вентиля металл в режиме «промывки» циркулирует по линии пробоотбора, проходя также внутреннюю полость вентиля (над его клапаном).

При частичном открытии клапана тонкая струя металла в инертной атмосфере камеры точно направляется в ампулу 4 и заполняет ее. Затем вентиль закрывается, платформа 5 перемещается по кругу вокруг штока 8 таким образом, чтобы под трубкой вентиля оказалась следующая ампула, и операция отбора пробы повторяется. Первые отобранные пробы (3 или 4 шт.) для повышения представительности обычно исключаются из числа анализируемых. Пробоотборники такого типа снабжены подсветкой 7 и смотровым окном 6 из оргстекла.

Следует отметить, что существует конструкция пробоотборника [42, 43], в котором отсутствуют стеклянные элементы. Отбор проб осуществляется в герметичном устройстве с последующим извлечением выемной части (нержавеющие ампулы) с пробами. В пробоотборниках такого типа, как показала эксплуатация, наиболее сложной процедурой оказалось извлечение проб и последующая герметизация пробоотборника перед вводом его в работу. Поэтому пробоотборники этого типа не получили распространения.



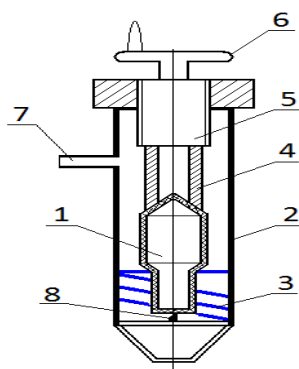
1 - камера, 2 - патрубок, 3 - автономный обогреватель, 4 - ампула, 5 - платформа, 6 - смотровое окно, 7 - лампа подсветки, 8 - шток

Рисунок 1.9 - Конструкция камеры сливного проботборника

Погружные проботборники

Принцип действия проботборника погружного типа приводится в работе [42] и основан на погружении в теплоноситель емкости проботборной трубки.

Конструкция одного из проботборников погружного типа представлена на рисунке 1.10. Она обеспечивает необходимые условия по представительности отбора пробы, как по металлическим примесям, так и по кислороду. Если проба отбирается только для определения металлических примесей в теплоносителе, специальные предосторожности против ее окисления оказываются излишними и конструкция проботборника становится значительно проще.



1 - стеклянная ампула, 2 - корпус проботборника, 3 - пружина, 4 - труба, 5 - шток, 6 - маховик, 7 - штуцерное соединение, 8 - металлическая пластина

Рисунок 1.10 - Конструкция проботборника погружного типа

Отбор пробы жидкого металла осуществляется в предварительно отвакуумированную и запаянную стеклянную ампулу 1, размещаемую внутри корпуса 2 прободоотборника. Снизу ампула поддерживается пружиной 3, сверху на нее опирается труба 4, на которую может передаваться вертикальное усилие от штока 5 при вращении маховика 6.

В верхней части прободоотборника имеется штуцерное соединение для обеспечения подачи инертного газа 7, а в центре - отверстие для его свободного выхода при погружении на необходимую глубину нижней части прободоотборника в емкость с теплоносителем.

При перемещении погруженной в теплоноситель ампулы вниз (вращением маховика) она соприкасается с металлической пластиной со скосом 8 и раскалывается, в результате чего по капилляру заполняется металлом. В период отбора пробы через штуцер обеспечивается слабый поток инертного газа (гелий, аргон) внутрь прободоотборника и одновременно - в газовую полость емкости, предотвращая окисление теплоносителя из-за разгерметизации ампулы.

После извлечения прободоотборника из емкости и охлаждения до необходимой температуры (20 - 40°C) производится отвинчивание нижней части корпуса от верхней по резьбовому соединению и извлечение ампулы с пробой. До проведения анализа пробы хранятся в эксикаторе.

Способы определения содержания примесей

Определение примесей в теплоносителе свинец и свинец-висмут проводится химико-спектральными методами. Эти методы внедрены на заводе-поставщике для определения состава теплоносителя на соответствие техническим условиям [44, 45].

По одной из методик Pb-Bi (Pb) измельчают, берут пробу массой 2 г, растворяют ее в азотной кислоте, раствор упаривают и прокаливают, охлаждают до комнатной температуры, растирают до мелкодисперсного порошка, смешивают с угольным порошком. Для оценки загрязненности реактивов проводят «холостой» опыт, добавляя к спектрально чистым оксидам Pb-Bi (Pb) азотную кислоту. Подвергают спектральному анализу в угольных электродах эталоны, пробы «холостого» опыта и взятой пробы. Таким образом, удастся определить содержание примесей в Pb-Bi (Pb) с относительной погрешностью - 20 % и пределом обнаружения по железу - $3 \cdot 10^{-4}$ % мас., хрому - $3 \cdot 10^{-4}$ % мас. и т.д.

Концентрируя примеси пирометрическим шлакованием, удастся улучшить предел обнаружения примесей: по железу - $1 \cdot 10^{-5}$ % мас., хрому - $5 \cdot 10^{-7}$ % мас. Для получения концентрата примесей пробу свинца (свинца-висмута) массой около 100 г разогревают и обрабатывают воздухом, водяным паром, парами соляной кислоты, аргонном. Шлак с поверхности металла снимают с помощью глицерина, растворяют азотной кислотой, выпаривают

и прокаливают. Пробу растирают до мелкодисперсного порошка, смешивают с угольным порошком. Проводят спектральный анализ концентрата вместе с пробой без обогащения и соответствующими «холостыми» опытами.

Для определения в пробах свинца и висмута используют метод комплексонометрического титрования, сущность которого заключается в последовательном прямом титровании раствора Pb-Bi (Pb) комплексоном III. Pb-Bi (Pb) измельчают, растворяют азотной кислотой.

Определение висмута проводят при $\text{pH} = (1 - 1,5)$ в присутствии ксиленового оранжевого индикатора. Добавляют по каплям комплексон III до перехода окраски раствора из розовой в желтую. По количеству комплексона III, израсходованного на титрование, определяют содержание висмута. После повышения pH до 5 - 6 при помощи уротропинового буферного раствора (приобретает сиреневую окраску) проводят титрование свинца. Добавляют по каплям комплексон III до перехода окраски раствора из сиреневой в лимонно-желтую, по количеству израсходованного комплексона III определяют содержание свинца.

Относительное стандартное отклонение при определении висмута и свинца по данному методу составляет 0,4 %.

Концентрацию кислорода определяют также водородным восстановлением содержащихся в пробе оксидов при 550 °С с последующим определением количества образовавшейся влаги. Влага вымораживается в ловушке жидким азотом и затем, после размораживания, производят измерение ее количества. На установке, разработанной в ГНЦ РФ - ФЭИ [43], среднее количество кислорода, определяемого в «холостом» опыте, которое ограничивает чувствительность метода, составляет $2 \cdot 10^{-5}$ % мас. Воспроизводимость метода при содержании кислорода в количестве, близком к пределу обнаружения, характеризуется относительным квадратичным отклонением единичного измерения в 20 - 30 % (достоверная вероятность - 0,95).

При исследовании кинетических закономерностей протекания окислительно-восстановительных процессов со свинцом-висмутом (свинцом) и его шлаками большое распространение получил динамический метод, при котором над Pb-Bi (Pb) и его оксидами продувают газовые окислительно-восстановительные смеси фиксированного состава и наблюдают во времени за изменением разницы концентрации реагирующего газа на входе и выходе из зоны реакции методом кондуктометрии [43 - 45].

В качестве аппаратуры при этом используют детектор по теплопроводности газового хроматографа. Такая методика позволяет измерять, например, влажность от 0,03 % об. до 94 % об. С ее помощью определяют содержание кислорода в шлаках методом водородного восстановления, получая при этом дополнительную информацию по кинетике восстановления.

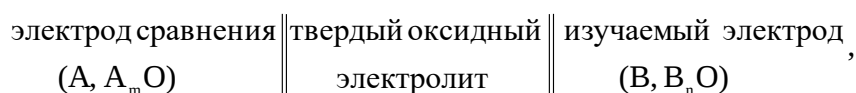
1.2.2 Электрохимический метод оперативного контроля содержания примеси растворенного кислорода в Pb и Pb-Bi

При эксплуатации стендов и реакторных установок со свинцовым или свинцово-висмутовым теплоносителем и при проведении мероприятий по технологии ТЖМТ необходимо осуществление оперативного контроля примеси растворенного кислорода в теплоносителе. Электрохимический метод является единственным обоснованным методом для решения указанной задачи [46 – 48].

Электрохимический метод контроля содержания кислорода основан на использовании твердых оксидных электролитов в качестве материала чувствительного элемента датчика. Такие датчики широко используются для контроля газов в энергетике и химической промышленности [49 – 52], контроля содержания кислорода в металлах в металлургии и полупроводниковой технике [53 – 56], а также в термодинамических исследованиях кислородосодержащих веществ [57 – 61].

Широкое применение метода началось с работы К.Кьюккола и К.Вагнера [57], которые продемонстрировали возможности оксидных электролитов для измерения термодинамического потенциала кислорода в материалах, содержащих кислород.

Суть метода заключается в составлении гальванического концентрационного элемента:



где: A - элемент; $A_m O$ - оксид элемента A; термодинамические свойства системы $A + A_m O$ известны; B - элемент; $B_n O$ - оксид элемента B; термодинамические свойства системы $B + B_n O$ изучаются; m и n - стехиометрические коэффициенты.

Электрохимический элемент является концентрационным относительно кислорода на электродах.

Пусть $\mu_O^{A+A_m O} > \mu_O^{B+B_n O}$ (μ_O – химический потенциал кислорода). Тогда на левом электроде протекает реакция:



На правом электроде протекает другая реакция:



Суммарная реакция:



Суммарным потенциалобразующим процессом является процесс переноса кислорода от электрода $A + A_mO$, где его химический потенциал больше, к электроду $B + B_nO$, где его химический потенциал меньше.

Величина электродвижущей силы (ЭДС) элемента (E) связана с изменением химического потенциала кислорода выражением [57]:

$$\Delta\mu_O^{B+B_nO} - \Delta\mu_O^{A+A_mO} = -nFE, \quad (1.17)$$

где: n - число электронов, участвующих в реакциях (1.14) и (1.15); F - постоянная Фарадея.

Термодинамическая активность кислорода (ТДА) с химическим потенциалом кислорода связана выражением [61]:

$$\mu_O = \mu_O^0 + RT \ln a_{[O]}, \quad (1.18)$$

где: $a_{[O]}$ - ТДА кислорода; R - универсальная газовая постоянная; T - температура, К; μ_O^0 - химический потенциал кислорода в стандартном состоянии (при $a_{[O]} = 1$).

Измеряя температуру и ЭДС элемента при известном химическом потенциале электрода сравнения в стандартном состоянии, можно легко определить термодинамическую активность кислорода в изучаемом электроде.

ЭДС гальванического элемента выражается уравнением [57]:

$$E = \frac{1}{F} \int_{\mu_{O_2}''}^{\mu_{O_2}'} t_u d\mu, \quad (1.19)$$

где: F - число Фарадея; t_u - истинное число переноса; μ_{O_2}' - химический потенциал кислорода в электроде сравнения; μ_{O_2}'' - химический потенциал кислорода в измерительном электроде.

При $t_u = 1$, гальванический элемент развивает ЭДС $= E_0$. Учитывая, что химический потенциал кислорода выражается по формуле (1.19), получаем формулу Нернста [60]:

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B}{a_A}, \quad (1.20)$$

где: a_A - ТДА кислорода в электроде сравнения; a_B - ТДА кислорода в изучаемом электроде.

Таким образом, электрохимический метод, являясь оперативным методом контроля, позволяет по измеряемому значению ЭДС (E) датчика активности кислорода в ТЖМТ в том или ином месте циркуляционного контура (статической установки) определять соответствующее

значение ТДА кислорода в теплоносителе ($a_{[O]}$) по формулам (1.19, 1.20), а также рассчитать соответствующее значение концентрации кислорода в ТЖМТ ($C_{[O]}$) по формуле (1.13).

1.2.3 Анализ диаграмм $P_{H_2}/P_{H_2O}-T$ и $E-T$, характеризующих состояние термодинамической активности примеси кислорода в расплавах Pb и Pb-Bi в зависимости от температуры (для датчика активности кислорода с электродом сравнения Bi-Bi₂O₃)

Термодинамическая активность кислорода ($a_{[O]}$) в ТЖМТ является важнейшим параметром теплоносителя. Она во многом определяет свойства самого теплоносителя (количество и форму различных окисляемых примесей в теплоносителе, его коррозионную активность по отношению к конструкционным материалам и др.), а также направление и интенсивность основных процессов массопереноса в циркуляционном контуре.

Коротко остановимся на существующих представлениях о параметре $a_{[O]}$, некоторых расчетных, графических зависимостях и методиках, которые используются при изучении, контроле и регулировании этого параметра.

В теплоносителях на основе свинца принято определять $a_{[O]}$ из соотношения (1.13):

$$a_{[O]} = C_{[O]}/C_{s[O]},$$

где $C_{[O]}$ и $C_{s[O]}$ - соответственно текущая концентрация и концентрация насыщения растворенного кислорода в элементарном объеме теплоносителя с фиксированной температурой.

Из соотношения (1.13) следует, что при постоянстве $C_{[O]}$ и температуры сохраняется постоянство $a_{[O]}$, а каждому температурному распределению $C_{[O]}$ соответствует строго заданное температурное распределение $a_{[O]}$, определяемое температурной зависимостью $C_{s[O]}$ (см. главу 2, а также [62]):

$$\text{ - для свинца } \lg(C_{s[O]}) = 3,438 - 5240/T, \quad (1.21)$$

$$\text{ - для эвтектики свинец-висмут } \lg(C_{s[O]}) = 1,2 - 3400/T, \quad (1.22)$$

где: T - температура, К; размерность C_s - мас. %.

С использованием (1.13, 1.21 и 1.22) определяется функциональная связь $a_{[O]}$ и T при заданных значениях C . Как видно из графиков рисунков 1.14 и 1.15, она носит линейный характер.

При проведении экспериментальных исследований в системах с тяжелыми теплоносителями чаще используются датчики активности кислорода на основе гальванических концентрационных ячеек с твердым электролитом ZrO₂-Y₂O₃ и электродом сравнения Bi-Bi₂O₃. Показания таких датчиков в зависимости от T и $a_{[O]}$ выражаются уравнениями [48, 63, 64]:

$$\text{ - для свинца } E \text{ (В)} = 0,131 - 1,5 \cdot 10^{-5} T (1 + 6,61 \cdot \lg a_{[O]}); \quad (1.23)$$

$$\text{ - для свинца-висмута } E(B) = 0,088 - 1,78 \cdot 10^{-5} T - 9,907 \cdot 10^{-5} T \cdot \lg a_{[O]} \quad (1.24)$$

С использованием уравнений (1.13, 1.21 - 1.24) построены диаграммы $E - C_{[O]} - a_{[O]} - T$ (рисунки 1.11 и 1.12) [64].

На диаграмме $E - C_{[O]} - a_{[O]} - T$ (ЭДС ДАК - концентрация примеси растворенного кислорода - термодинамическая активность кислорода - температура) ТДА кислорода ограничена снизу линией $\lg a_{[O]} = 0$, а сверху - линией $\lg a_{[O]} \min$. Линия $\lg a_{[O]} = 0$ соответствует термодинамической активности кислорода при насыщении им теплоносителя. Линия $\lg a_{[O]} \min$ соответствует равновесию теплоносителя с твердой фазой Fe_3O_4 (при термодинамической активности железа $a_{Fe} = 1$). Этот оксид является основой защитных покрытий на сталях. В некоторых работах [16, 18] линию $\lg a_{[O]} \min$ обозначают $\lg a_{[O]Fe_3O_4}$. На диаграмме представлены линии изоконцентрации растворенного в теплоносителе кислорода, а также $t_{\min}$ и $t_{\max}$, соответствующие минимальным и максимальным рабочим температурам в контуре. Оптимальный диапазон значений концентрации кислорода определяется графически. Линии изоконцентрации кислорода, проходящие через точку пересечения линий $t_{\max}$ с линией $\lg a_{[O]} \min$ и через точку пересечения линий $t_{\min}$ с линией $\lg a_{[O]} = 0$, ограничивают минимальные и максимальные значения оптимального диапазона концентраций растворенного кислорода. Часть диаграммы, ограниченная линиями $t_{\min}$, $t_{\max}$ и линиями изоконцентрации, проведенными из точки $t_{\max}$ на линию $\lg a_{[O]} \min$ и точки $t_{\min}$ на линию $\lg a_{[O]} = 0$, предположительно является областью оптимальной активности кислорода в теплоносителе в диапазоне рабочих температур контура. Поддержание активности кислорода в этой оптимальной области исключает как кристаллизацию примеси кислорода в холодных участках контура и их забивание, так и повышенную коррозию конструкционных материалов контура в условиях $a_{[O]} < a_{[O]} \min$, когда в теплоносителе не имеется достаточного количества кислорода для формирования оксидов железа и «залечивания» дефектных оксидных пленок на сталях.

Дополнительно рассмотрим взаимодействие смесей H_2 и H_2O с теплоносителем. Это взаимодействие описывается реакцией



где $[O]$ - растворенный в теплоносителе кислород, с константой равновесия

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot a_{[O]}}, \quad (1.26)$$

здесь P_{H_2O} , P_{H_2} - парциальные давления водяного пара и водорода.

При протекании реакции (1.25) 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 [23, 65] 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} . Она выражается уравнениями [66]:

$$\lg a_{[O]} = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - 2,06 \cdot \frac{10^3}{T} - 2,13 \quad (\text{эвтектика свинец-висмут}), \quad (1.27)$$

$$\lg a_{[O]} = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - 1,51 \cdot \frac{10^3}{T} - 2,18 \quad (\text{свинец}). \quad (1.28)$$

Из уравнения (1.26) следует, что, изменяя величину P_{H_2O} / P_{H_2} (при постоянной температуре), можно изменить $a_{[O]}$ и $C_{[O]}$ как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения их значений.

Используя уравнения (1.27, 1.28), ниже в графическом виде приведены зависимости

$$a_{[O]} = f\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}, T\right) \quad (\text{рисунки 1.13, 1.14}).$$

Видно, что зависимости $E - C_{[O]} - T - (P_{H_2O} / P_{H_2})$ расположены с меньшим углом наклона к горизонтали по сравнению с зависимостями $a_{[O]} = f(C, T)$. Это приводит к следующим последствиям:

- в циркулирующем в неизотермическом контуре теплоносителя при наличии в последнем газовой фазы, содержащей H_2O и H_2 , практически невозможно достижение термодинамического равновесия между газовой и конденсированной фазами. При этом очень вероятно достижение динамического равновесия, при котором протекают процессы окисления расплава в «горячей» и раскисления расплава в «холодной» зонах контура;

- при наличии в реальных конструкциях «холодных» компенсаторов объема (или элементов газовых контуров), в них (в этих «холодных» компенсаторах) очень вероятно протекание процессов восстановления расплава даже при подаче в циркулирующий теплоноситель чистого водяного пара. Это связано с наличием в газовых объемах холодных поверхностей (водяное охлаждение, холодная крышка аппарата и т.д.), на которых происходит конденсация пара и вывод его из зоны химической реакции; результатом последнего является резкое повышение восстановительных свойств газовых смесей H_2O и H_2 , находящихся в «холодных» газовых объемах.

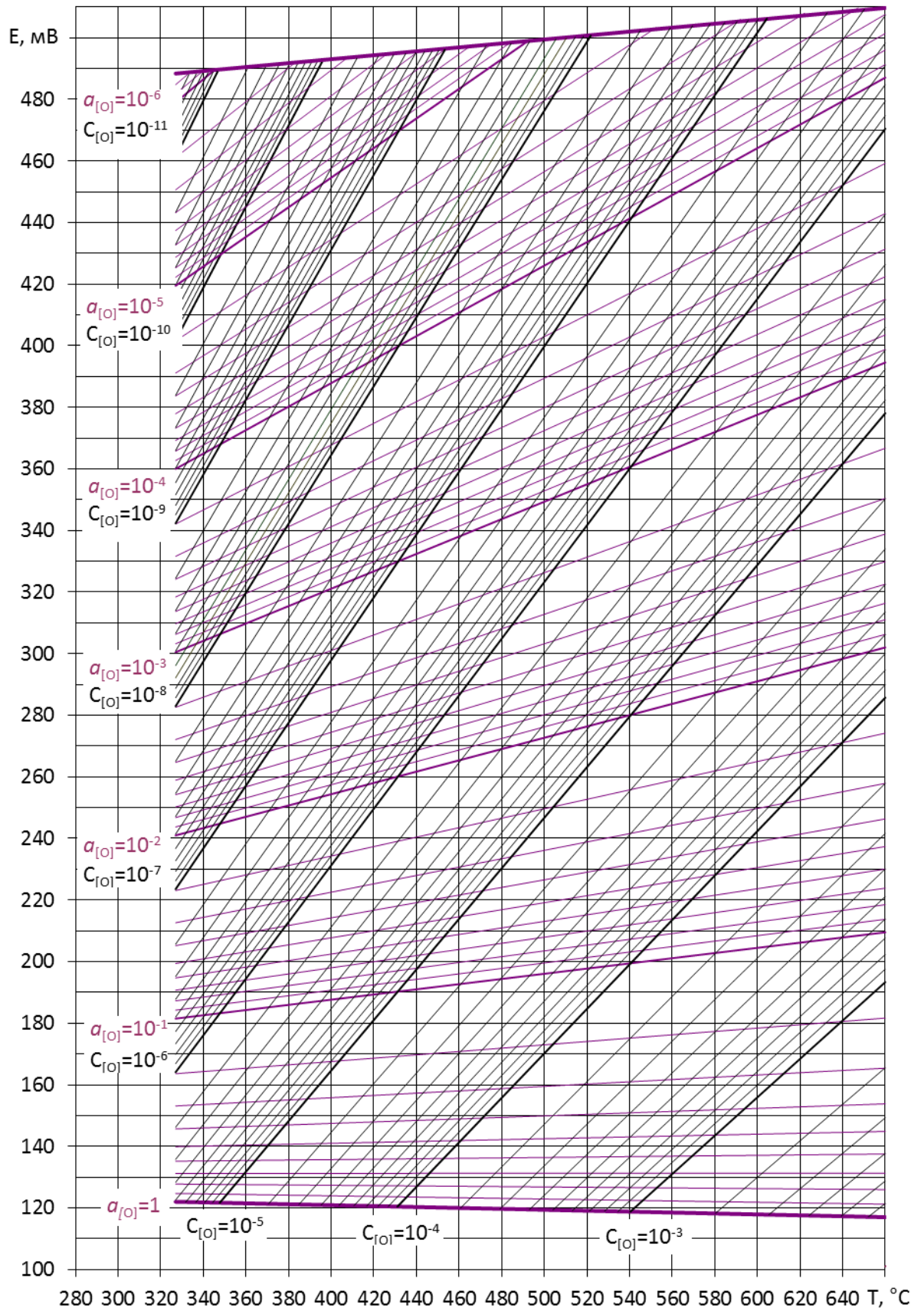


Рисунок 1.11 - Диаграммы зависимости $E - C_{[O]} - a_{[O]} - T$ (электрод сравнения $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$) для расплава свинца

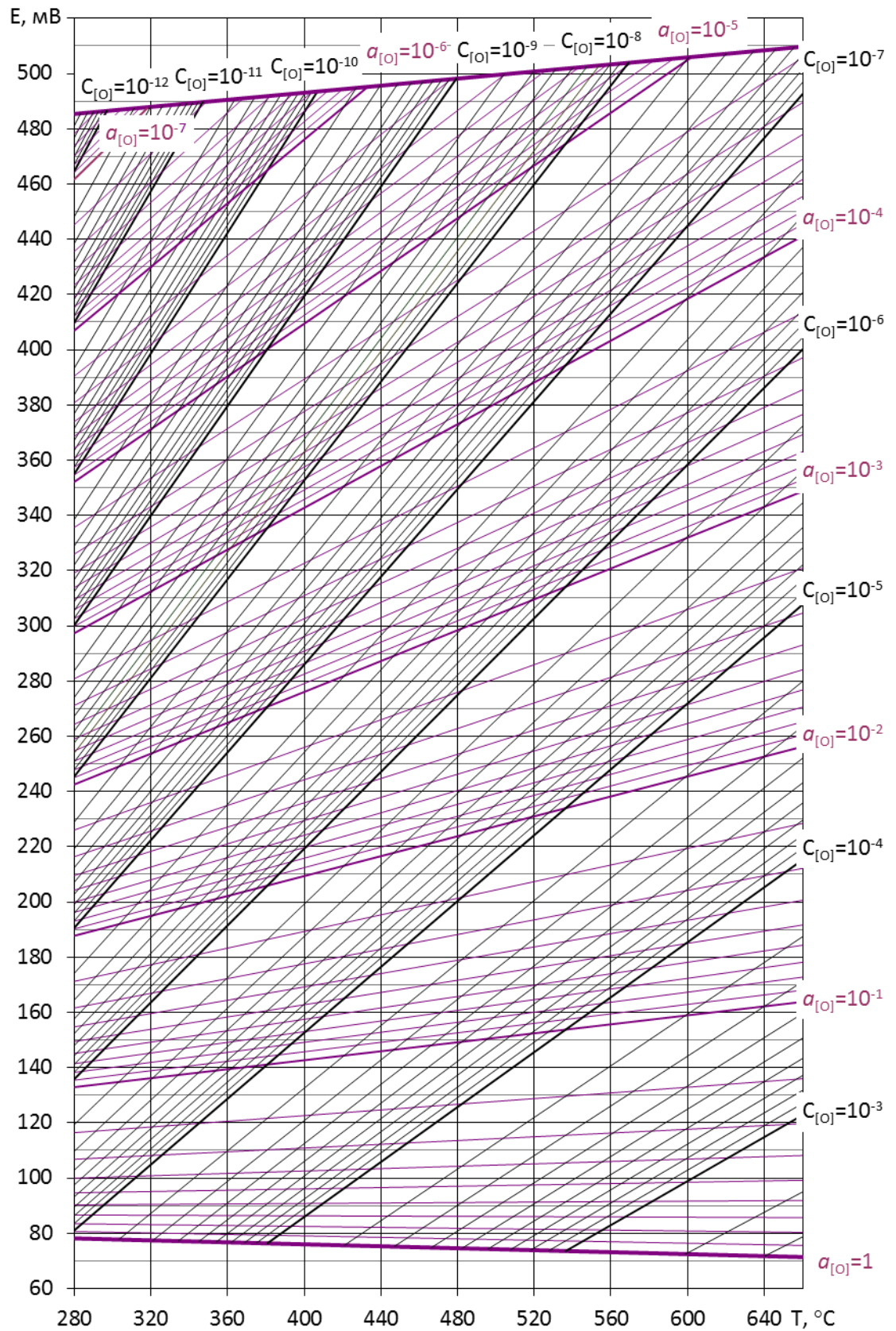


Рисунок 1.12 - Диаграммы зависимости $E - C_{[\text{O}]} - a_{[\text{O}]} - T$ (электрод сравнения $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{O}_3$) для расплава свинца-висмута

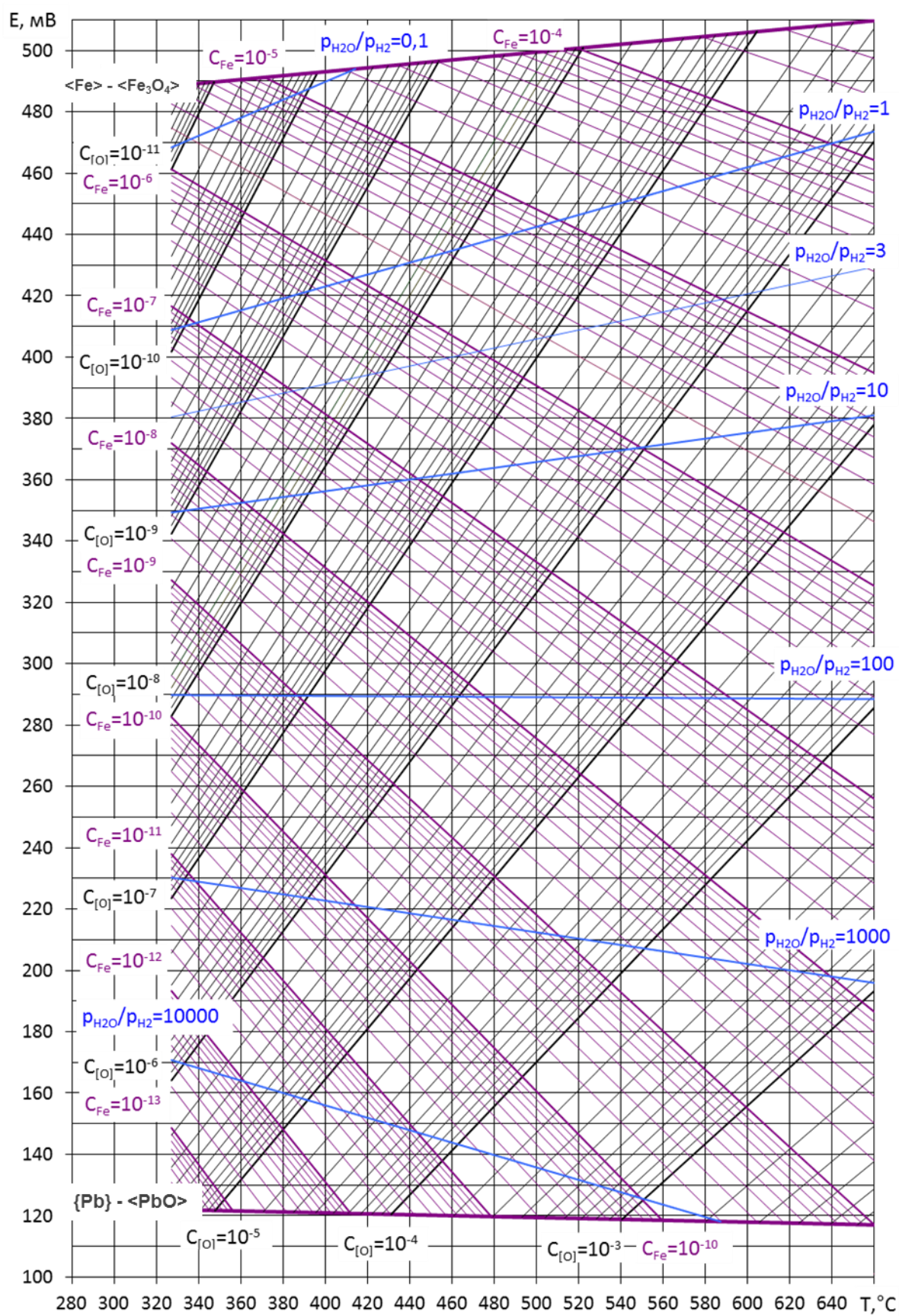


Рисунок 1.13 - Диаграммы зависимости $E - C_{[O]} - T - (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})$ (электрод сравнения $\text{Vi-Vi}_2\text{O}_3$) для расплава свинца

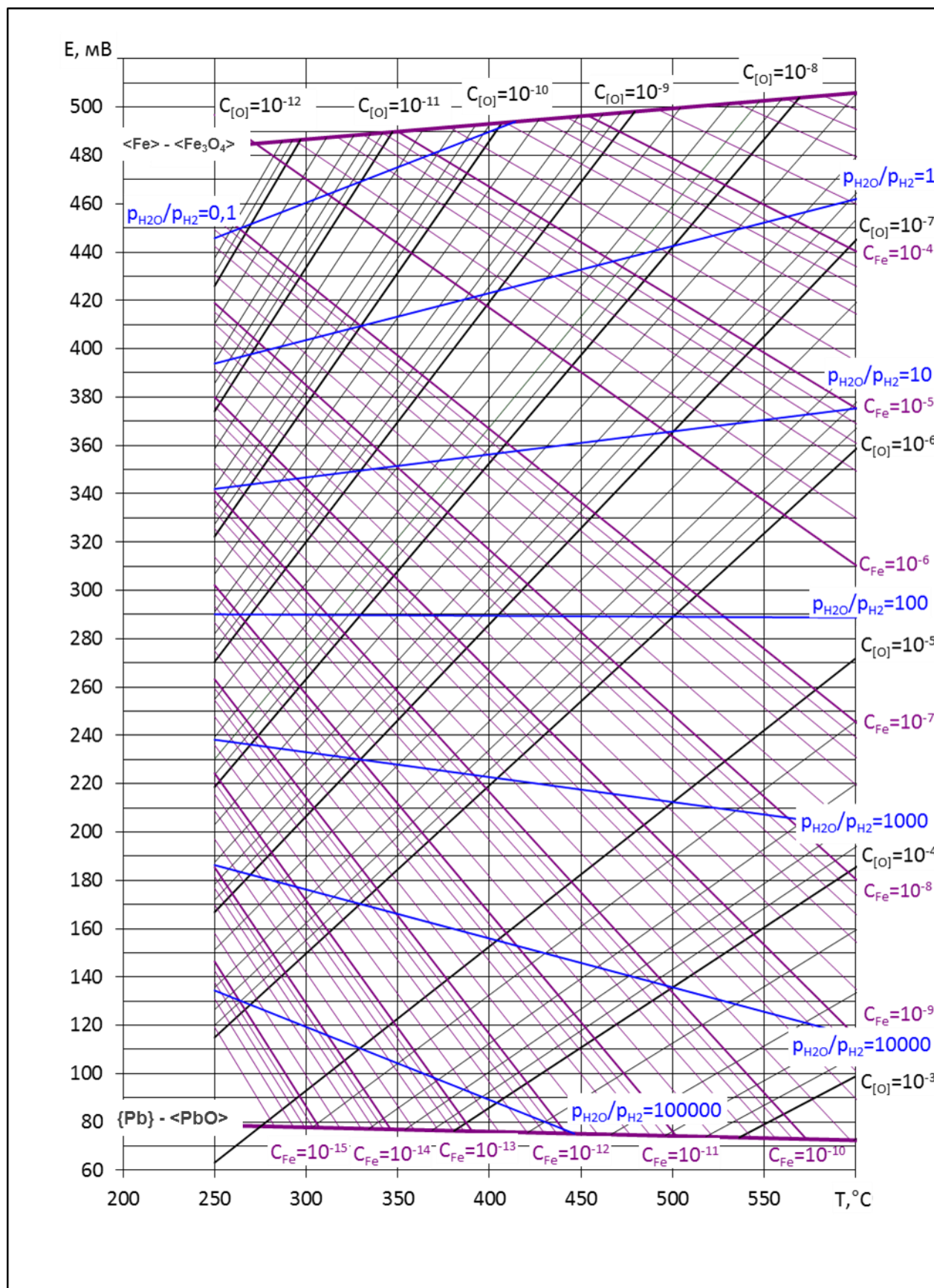


Рисунок 1.14 - Диаграммы зависимости $E - C_{[O]} - T - (P_{H_2O} / P_{H_2})$ (электрод сравнения $Bi-Bi_2O_3$) для расплава свинца-висмута

Следует отметить, что газовые смеси H_2-H_2O-Ar не всегда могут использоваться для поддержания заданного содержания растворенного кислорода в ТЖМТ реакторных установок по следующим причинам:

- эффективность процесса окисления расплава свинца (свинца-висмута) тройными смесями H_2-H_2O-Ar зависит от способа их подачи в контур (обдув поверхности раздела «расплав свинца (свинца-висмута) - защитный газ», эжекция под уровень ТЖМТ). Поверхностное окисление ТЖМТ неэффективно по причине затухания процесса после образования первичной оксидной пленки на «зеркале» свинца (свинца-висмута) и ее последующей блокировки примесями теплоносителя (железо, хром). Для более заметной реализации возможностей метода необходима постоянная эжекция газовой фазы в поток теплоносителя и ее транспортировка по всему контуру с доставкой в основные узлы в процессе эксплуатации РУ на энергетических уровнях мощности. С этим есть сложности, так как большая часть вводимых в ТЖМТ пузырей дисперсной газовой фазы H_2-H_2O-Ar быстро сепарируется на поверхностях раздела «расплав - защитный газ», «расплав - конструкционная сталь», не успевая окислить свинец (свинец-висмут). Размеры пузырей газа для их эффективной транспортировки по ТЖМТ составляют величину менее 0,5 мм. Их доля в общем объеме генерируемых пузырей в расплаве свинца (свинца-висмута) с помощью диспергатора (наиболее эффективного устройства для ввода газовой фазы в ТЖМТ) составляет величину менее 1 % [67];

- наличие газовой смеси в теплоносителе оказывает отрицательное влияние на конструкционные стали, усиливая эрозионные процессы их разрушения [68];

- если допустить сценарий, реализующий непрерывный процесс окисления ТЖМТ тройными смесями с большими расходами диспергирования смеси H_2-H_2O-Ar , то концентрация водорода в защитном газе РУ будет постоянно расти, что недопустимо по критериям безопасности. Во избежание этого необходимо выполнить значительный объем работ по созданию штатных непрерывно работающих устройств (дожигателей водорода), отвечающих за постоянство содержания водорода в защитном газе реакторной установки.

1.2.4 Анализ диаграмм $E-T$, характеризующих состояние термодинамической активности примеси кислорода в расплавах Pb и Pb-Bi в зависимости от температуры (для датчика активности кислорода с электродом сравнения {Pb-Bi; Fe-Fe₃O₄})

Наряду с электродом сравнения Bi-Bi₂O₃ в последнее время активно используются и другие электроды сравнения для ДАК. Так, например, рассмотрим электрод сравнения {Pb-Bi; Fe-Fe₃O₄} [69, 70]. Данный электрод имеет широкую область рабочих температур (150 - 650 °C) из-за присутствия в качестве жидкой фазы Pb-Bi, также он обладает рядом электрохимических

свойств, позволяющих решать проблемы загрязнения и шлакообразования на внутренней и наружной поверхности керамики. Аналогично электроду сравнения Bi-Bi₂O₃, построим шкалу зависимости ТДА кислорода от температуры и ЭДС.

Для электрода сравнения {Pb-Bi; Fe-Fe₃O₄} в качестве потенциалообразующей электрохимической реакции рассматривается реакция типа [71]



где вид скобок обозначает агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции: « $\langle \rangle$ » - твердое; « $[]$ » - растворенное (жидкое); « $\{ \}$ » - расплав (жидкое).

Реакция (1.29) протекает посредством обмена ионами кислорода, проникающими через твердый керамический электролит. Разность потенциалов, формируемая электрохимической ячейкой, равна:

$$E = -\frac{\Delta G_T}{nF}, \quad E = -\frac{\Delta G_T}{8F}, \quad (1.30)$$

где: ΔG_T - изменение полного потенциала Гиббса (окислительный потенциал); $n = 8$ - число электронов, участвующих в реакции (1.29); $F = 96485$ Кл/моль - число Фарадея.

Изменение полного потенциала Гиббса реакции (1.29) описывается уравнением:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{a_{\text{PbO}}^4}{a_{\text{Pb}}}, \quad (1.31)$$

где: ΔG_T^0 - изменение стандартного потенциала Гиббса для реакции (1.29); $R = 8,314$ - универсальная газовая постоянная, Дж·К⁻¹·моль⁻¹; T - температура, К; a_{PbO} - ТДА кислорода в свинце (свинце-висмуте); a_{Pb} - ТДА Pb в расплаве свинца (свинца-висмута).

$$\Delta G_T^0 = 4\Delta G_{\text{PbO}}^0 - \Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0, \quad (1.32)$$

где: ΔG_{PbO}^0 - стандартный термодинамический потенциал PbO; $\Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0$ - стандартный термодинамический потенциал Fe₃O₄.

Таким образом, натуральный логарифм ТДА кислорода определяется как:

$$\ln a_{[\text{O}]} = \frac{\Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - 4\Delta G_{\text{PbO}}^0 - 8EF}{3RT} \quad \text{- для свинца,} \quad (1.33)$$

$$\ln a_{[\text{O}]} = \frac{\Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - 4\Delta G_{\text{PbO}}^0 - 8EF - 4RT \ln a_{\text{Pb}}}{3RT} \quad \text{- для свинца-висмута,} \quad (1.34)$$

где: $a_{[\text{O}]}$ - термодинамическая активность кислорода; T - измеренное значение температуры расплава, К; E - измеренная величина ЭДС датчика ДАК, В; $\ln a_{\text{Pb}}$ - термодинамическая активность Pb в расплаве Pb-Bi; $\ln a_{\text{Pb}} = -58,72/T - 0,3734$; значения стандартных термодинамических потенциалов [63, 65]:

$$\Delta G_T^0_{PbO} = -215280 + 95,36 \cdot T, \text{ Дж/г-ат.О}_2;$$

$$\Delta G_T^0_{Fe_3O_4} = -1102480 + 315,45 \cdot T, \text{ Дж/г-ат.О}_2.$$

Ниже приведены полученные с использованием $\Delta G_T^0_{PbO}$, $\Delta G_T^0_{Fe_3O_4}$ диаграммы зависимости $E - a_{[O]}$ - T для электрода сравнения {Pb-Bi; Fe-Fe₃O₄} в расплавах свинца и свинца-висмута (рисунки 1.15 и 1.16).

Из указанных диаграмм видно, что все значения ЭДС ДАК для электрода сравнения {Pb-Bi; Fe-Fe₃O₄} в отличие от диаграмм состояния для электрода сравнения Bi-Bi₂O₃ лежат в отрицательной области, как для свинца, так и для эвтектики свинец-висмут [70]. Это связано с тем, что ТДА кислорода в расплавах Pb-Bi и Pb всегда больше, чем в электроде сравнения {Pb-Bi; Fe-Fe₃O₄}, и направление тока и соответственно перенос кислорода происходят из исследуемой среды (Pb, Pb-Bi) внутрь электрода сравнения, а не наоборот, как это имеет место в электроде сравнения Bi-Bi₂O₃.

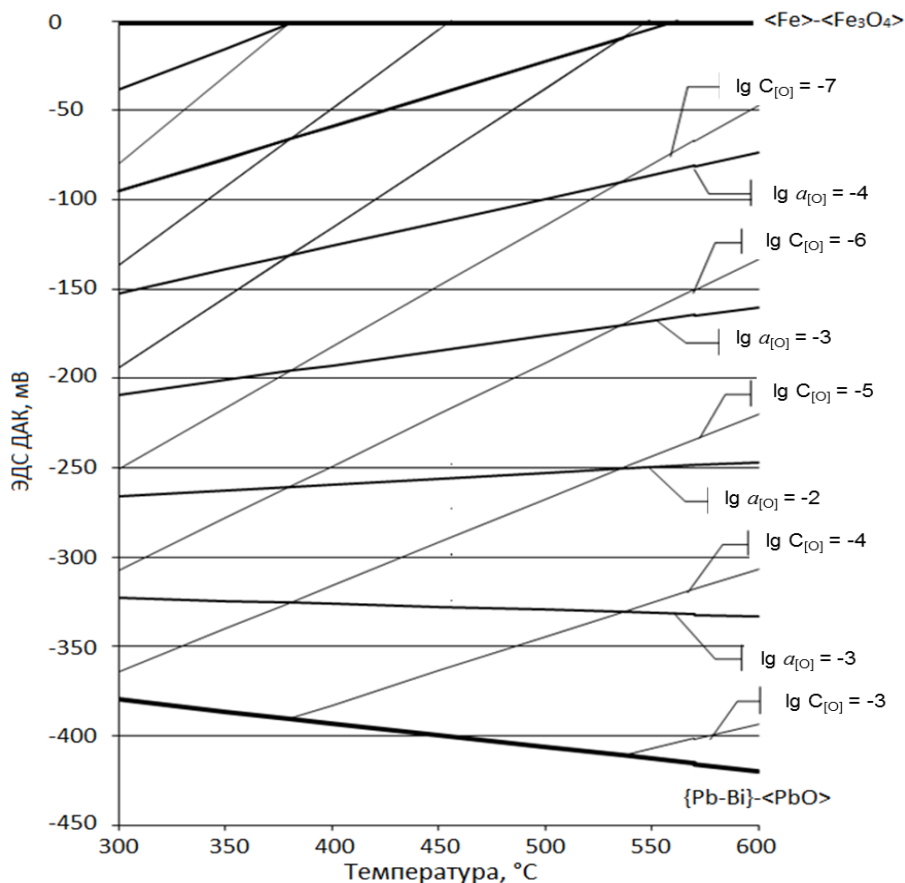


Рисунок 1.15 - Диаграмма зависимости (электрод сравнения {Pb-Bi; Fe-Fe₃O₄})

$E - C_{[O]} - a_{[O]}$ - T для расплава свинца-висмута

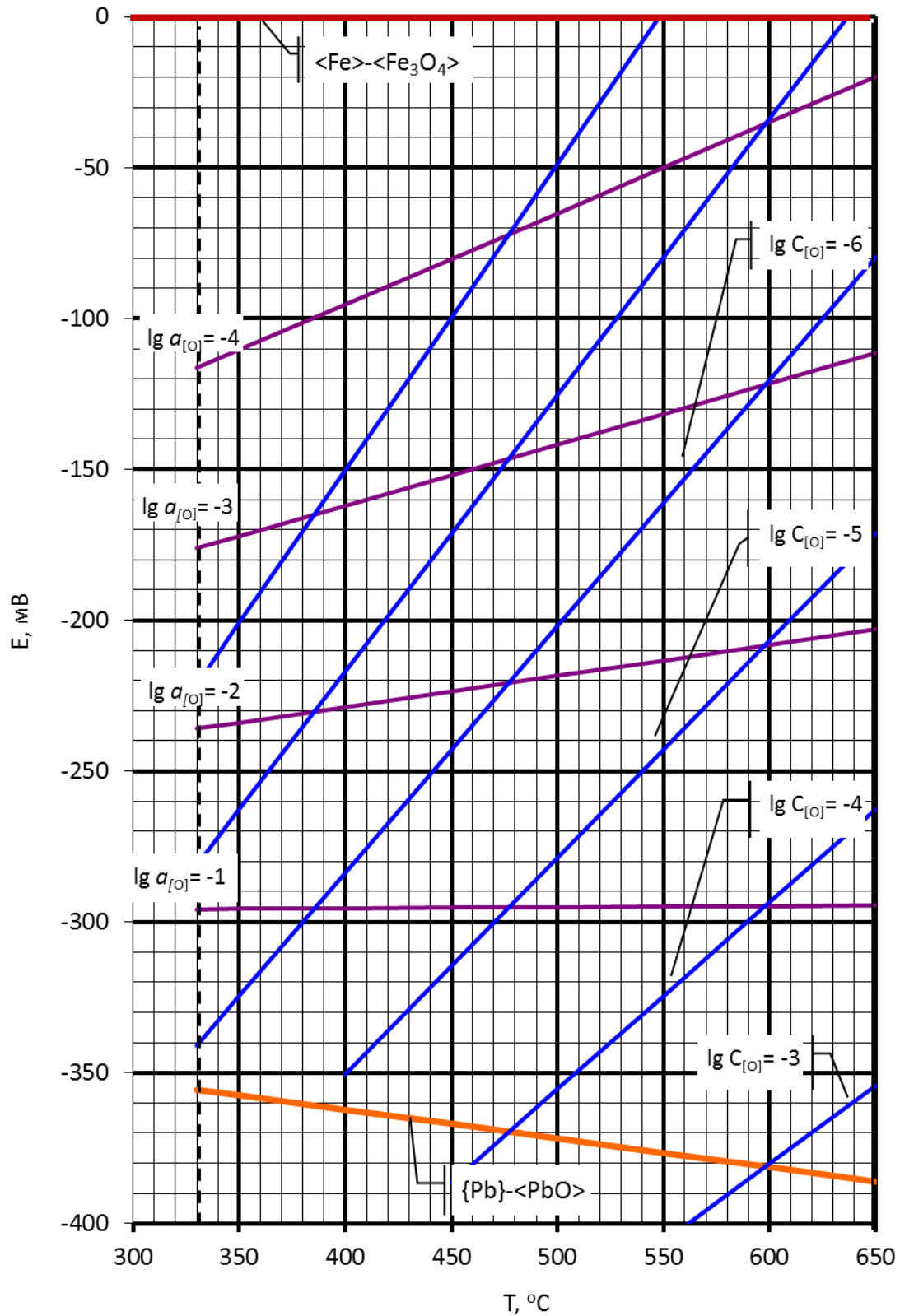


Рисунок 1.16 - Диаграмма зависимости (электрод сравнения $\{\text{Pb}-\text{Bi}; \text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4\}$)

$E - C_{[O]} - a_{[O]} - T$ для расплава свинца

1.2.5 Анализ достоинств и недостатков существующих конструкций датчиков активности кислорода в свинце (свинце-висмуте)

Начало разработок в области датчиков активности кислорода относится к середине 60-х годов прошлого века, когда начинались работы в области технологии тяжелого теплоносителя. Активометры кислорода были разработаны и внедрены на реальных объектах, что позволило в значительной степени увеличить ресурс и надежность транспортных энергетических установок [72 – 74].

Датчик ТДА кислорода пробирочного типа

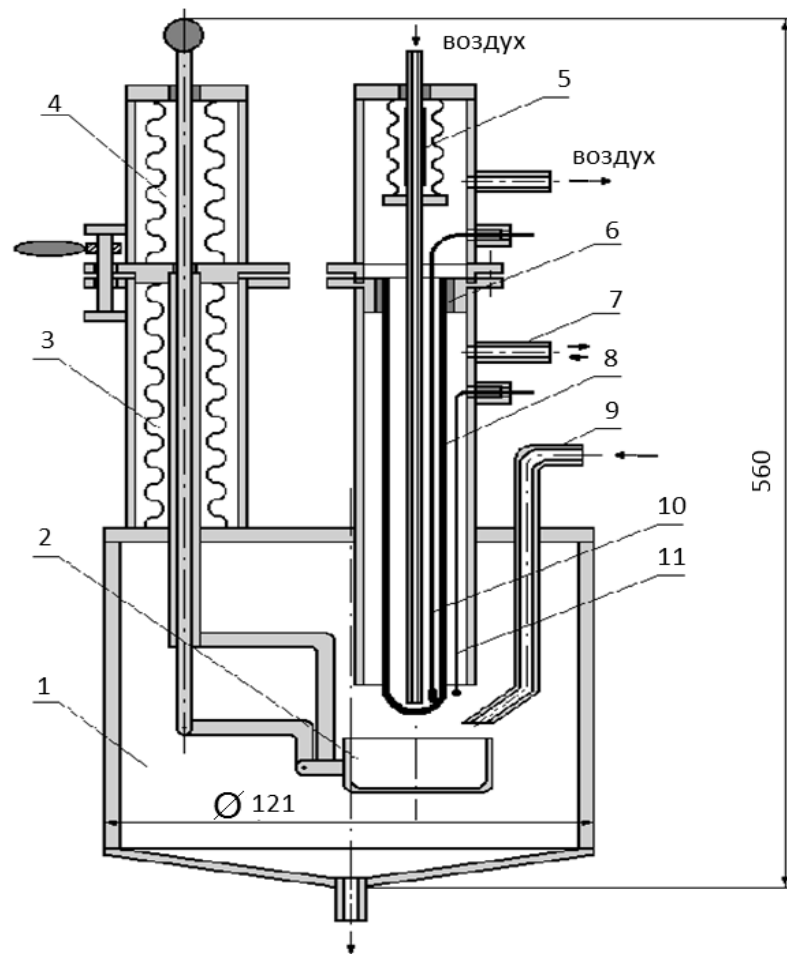
В 60-70-х годах 20 века в Физико-энергетическом институте было разработано несколько вариантов конструкций датчиков.

На рисунке 1.17 представлена схема датчика «пробирочного» типа. В качестве чувствительного элемента используется пробирка из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, длиной 250 мм, наружным диаметром 10 мм и толщиной стенки ~1 мм. В качестве электрода сравнения используются: воздух, $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$, свинец с добавлением оксида свинца, индий с добавлением оксида индия. Пробирка и потенциалосъемные выводы герметизируются резиновым уплотнением во фланцевом соединении и охлаждаются в этом месте водой. Габаритные размеры такого датчика: длина - 600 мм; ширина - 300 мм.

Характеристика датчика «пробирочного» типа:

- диапазон измерения ТДА кислорода – (10^{-6} - 1);
- диапазон рабочих температур – (350 - 450 °С);
- скорость изменения температуры теплоносителя – до 2 °С/мин;
- ресурс работы датчика – (50 - 3000 ч).

Датчики на основе керамической пробирки из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (рисунок 1.17), имеют узкий диапазон рабочих температур (350 - 450 °С) и низкую термостойкость (до 2 °С/мин). Это связано в первую очередь с особенностями конструкции. Нижняя часть пробирки находится при рабочей температуре, верхняя часть герметично закрыта резиновой пробкой и охлаждается до температуры 20 - 40 °С. При этом перепад температур по длине пробирки составляет 300 - 430 °С, что зачастую приводит к разрушению керамики. Кроме того со временем происходит проникновение кислорода из окружающей среды внутрь пробирки через резиновое уплотнение и ухудшение свойств эталонного электрода.



1 - камера, 2 - стакан для пробы расплава, 3 - сильфонный механизм перемещения стакана, 4 - сильфонно-рычажный механизм опрокидывания стакана, 5 - эталон сравнения, 6 - уплотнения твердого электролита, 7 - патрубок газовакуумной линии, 8 - твердый электролит, 9 - напорная трубка среды, 10 - молибденовый электрод цепи, 11 - термопара.

Рисунок 1.17 - Схема датчика «пробирочного» типа

Датчик ТДА кислорода таблеточного типа

С целью увеличения ресурса работы, а также для использования в контурах охлаждения действующих установок в ГНЦ РФ – ФЭИ в 60-70-х годах 20 века был разработан датчик (рисунок 1.18), имеющий в основе твердый оксидный электролит в виде таблетки диаметром 5 мм и высотой 5 мм. Конструкция предусматривает его установку в контур трубопровода с помощью сварки. Датчик отличается увеличенным ресурсом работы – 12 000 часов, рабочей температурой – (280 - 500 °С) при давлении теплоносителя – до 6,0 МПа, скоростью изменения температуры – до 8 °С/мин, диапазоном измерения ТДА – (10^{-7} - 1) [72, 73].

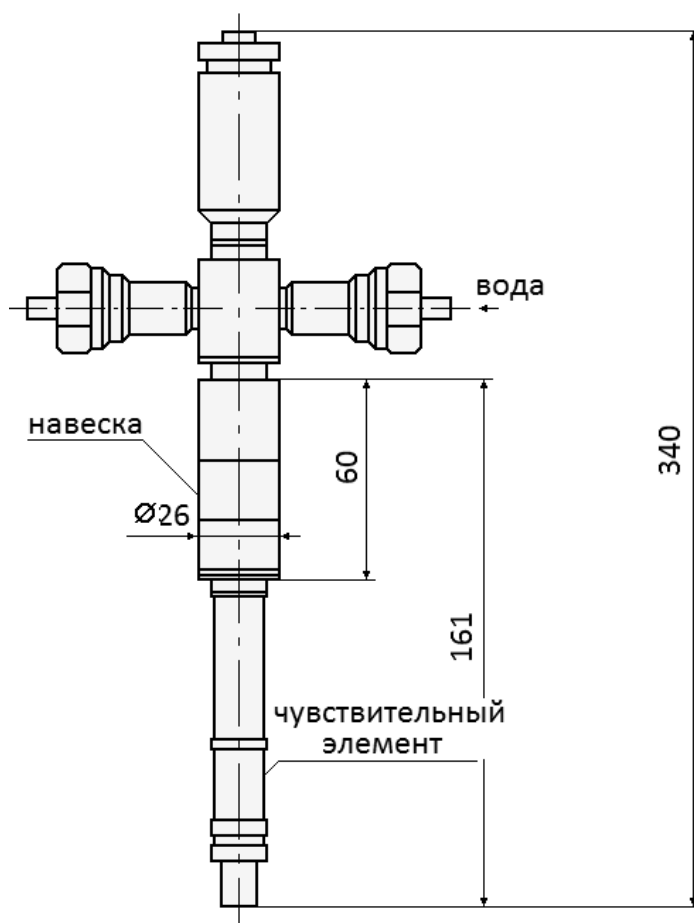


Рисунок 1.18 - Датчик для циркуляционных контуров

Датчик с чувствительным элементом в виде таблетки (рисунок 1.18) также обладает недостаточной термостойкостью (до 8 °С/мин), узким интервалом рабочих температур (280 - 500 °С) вследствие:

- нарушения герметичности соединения «твердый электролит – изоляционная трубка»;
- разрушения твердого электролита и электроизоляционной керамической трубки при циклических термоударах и температурах свыше 500 °С вследствие разницы коэффициента температурного расширения материалов твердого электролита и изоляционной трубки (рисунок 1.19).

Указанный ДАК требует специальной высокоомной вторичной аппаратуры (с внутренним сопротивлением $R_{вн} \approx 10^{12}$ Ом).

Описанные выше датчики имеют сложную конструкцию, технология их изготовления уникальна и требует специального оборудования и высококвалифицированного персонала. Стоимость таких изделий очень высока (вместе со вторичным считывающим прибором).



Рисунок 1.19 - Трещина в керамическом чувствительном элементе датчика для циркуляционных контуров

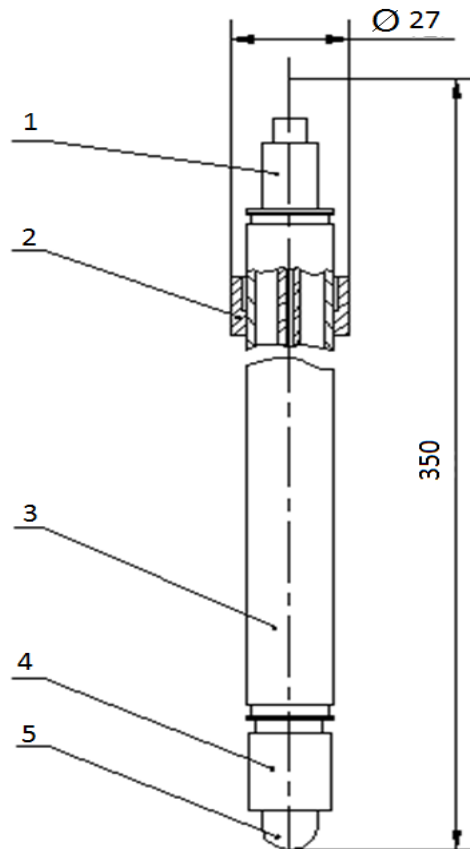
Датчик ТДА кислорода капсульного типа

В начале 2000-х годов специалистами ГНЦ РФ - ФЭИ был разработан датчик активности кислорода для исследовательских стендов и установок. Разработанные датчики получили условное название «капсульные» по характерной форме керамического чувствительного элемента (КЧЭ) (рисунок 1.20) [75].

Такой датчик состоит из КЧЭ в виде пробирки 5 и погруженного в него электрода сравнения «металл - оксид металла», корпуса 3, выполненного из нержавеющей стали, герметично выполненного потенциалосъемного вывода 4.

Герметичное соединение металлических деталей осуществлялось с помощью специального материала - ситалла.

Основным устройством в датчиках для контроля активности кислорода капсульного типа является керамический чувствительный элемент (рисунок 1.21) на основе твердых электролитов из оксидной керамики, обладающий способностью работать длительное время в условиях повышенных температур и термоударов в расплавах металлов, обладающий стабильностью проводящих и механических свойств, термостойкостью, низкой газопроницаемостью.



1 - гермоввод; 2 - кольцо; 3 - корпус датчика; 4 - втулка; 5 - керамический чувствительный элемент

Рисунок 1.20 - Датчик ТДА кислорода капсульного типа



Рисунок 1.21 - Керамические чувствительные элементы датчиков ТДА кислорода капсульного типа

В результате проведенных исследований [76 – 78] удалось разработать технологию изготовления высокоплотной твердоэлектролитной керамики (на основе *нанокристаллических* порошков частично стабилизированного ZrO_2 с добавкой *наноструктурного аэрогеля* $Al(OH)_3$) для ее применения в качестве электролита. Применяемый в рассматриваемой технологии получения керамики оксидный нанопорошок (аэрогель $Al(OH)_3$) синтезируется по оригинальной жидкометаллической технологии, разработанной при ведущей роли автора данной работы [79, 80]. В основе этой технологии лежит метод селективного окисления металлов, растворенных в свинце (свинце-висмуте, висмуте, галлии).

Было установлено, что малые добавки (0,1 - 5 % мас.) аэрогеля в исходные порошки частично стабилизированного диоксида циркония приводят при спекании (1500 °С, 1 ч) к изменению фазового состава получаемой керамики в сторону повышения доли высокотемпературной тетрагональной фазы ZrO_2 с более высоким уровнем термомеханических свойств, при этом сохраняется достаточный уровень кислород-ионопроводящих свойств твердого электролита, требуемый в конструкции датчика активности кислорода для контроля расплавов Pb, Pb-Bi. В результате испытаний на термоудар в системе «расплав Pb-Bi - вода» опытных образцов керамических чувствительных элементов датчика активности кислорода установлено, что использование малых добавок аэрогеля при получении КЧЭ повышает их стойкость к термоудару (на ~ 20 %), а оптимальная добавка составляет 0,5 - 1 % мас. [80].

Ниже приведены технические характеристики разработанного датчика активности кислорода (таблица 1.1) [71, 81, 82].

Таблица 1.1 - Технические характеристики датчика активности кислорода капсульного типа ДАК-3

<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>
Диапазон измерения термодинамической активности кислорода	10^{-6} - 1
Давление исследуемой среды, МПа, не более	0,5
Диапазон рабочих температур, °С	350 - 650
Пределы допускаемого относительного отклонения от номинальной статической характеристики (НСХ), %	± 10
Время выхода на рабочий режим при первичной установке датчика в исследуемую среду, не более, с	10
Скорость изменения температуры, не более, °С/с	10
Рабочая среда	Pb, Pb-Bi
Назначенный срок службы, лет	4

Способ контроля ТДА кислорода и разработанный тип датчиков запатентованы [83 – 85]. Лабораторные ДАК (рисунок 1.22) зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений (номер в Государственном реестре - 63266-16) и допущены к применению в Российской Федерации как средство измерения ТДА кислорода для циркуляционных исследовательских стендов и статических установок с теплоносителями свинец-висмут и свинец [71].



Рисунок 1.22 - Датчик активности кислорода капсульного типа (внешний вид нескольких вариантов исполнения)

На основе разработанного датчика существует множество различных конструкций ДАК (рисунок 1.23), приспособленных как для измерения ТДА кислорода в малогабаритных установках с ТЖМТ, так и для циркуляционных контуров с большим объемом теплоносителя.

На сегодняшний день разработанные датчики ТДА кислорода капсульного типа используются в десятках экспериментов в установках как с неподвижным (статическим) теплоносителем, так и в циркуляционных стендах в различных подразделениях ГНЦ РФ - ФЭИ, а так же в других организациях: НИКИЭТ (г. Москва), ЦНИИ КМ «Прометей» (г. С.-Петербург), ОКБ «Гидропресс» (г. Подольск Московской обл.), НГТУ (г. Н. Новгород), Исследовательский центр ENEA (г. Бразимоне, Италия), ЦКБМ и НИТИ (г. Сосновый Бор Ленинградской обл.), ИРМ (г. Заречный Свердловской обл.), СХК (г. Северск Томской обл.).



Рисунок 1.23 - Датчик ТДА кислорода для малогабаритных установок (слева), с возможностью погружения до 9 метров (справа)

В последние годы выполнен значительный комплекс исследований и разработок по совершенствованию конструкции и технологии изготовления твердоэлектrolитных датчиков контроля содержания кислорода в жидкометаллических теплоносителях Рb и Рb-Bi [71, 81].

На этой основе в ГНЦ РФ - ФЭИ под руководством П.Н. Мартынова и Р.Ш. Асхадуллина осуществлена разработка датчиков для использования в РУ «СВБР-100» и «БРЕСТ-ОД-300».

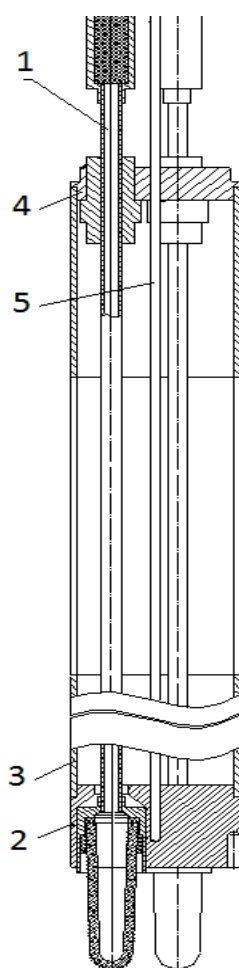
Датчик ТДА кислорода для реакторных установок с СВТ

ДАК является частью системы технологии теплоносителя (СТТ), входящей в состав реакторной установки «СВБР-100» и предназначенной для выполнения комплекса технологических мероприятий и операций (процессов), проводимых в целях обеспечения условий надежной, безопасной и безаварийной работы РУ «СВБР-100» на всех стадиях ее жизненного цикла.

Для контроля ТДА кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе (СВТ) оптимальным является использование трех датчиков термодинамической активности кислорода [81, 84]: двух ДАК - постоянного контроля, установленных в местах первого контура с разной температурой (в «холодной» зоне (выход СВТ из парогенератора) и «горячей» зоне (выход СВТ из активной зоны реактора)) и обеспечивающих непрерывные измерения ТДА кислорода, а также одного ДАК –

периодического контроля, служащего для периодической временной проверки правильности работы ДАК постоянного контроля и в качестве замещающего средства измерений ТДА при выходе ДАК постоянного контроля из строя. Этот резервный ДАК находится в газовом объеме первого контура РУ «СВБР-100» и при необходимости может быть погружен в СВТ.

Рассматриваемая конструкция датчика термодинамической активности кислорода (рисунок 1.24) включает следующие основные элементы: три чувствительных элемента 1, конструктивно объединенных в общую конструкцию. Несущим элементом конструкции является корпус 3. Чувствительные элементы размещены внутри корпуса и закреплены сваркой в шайбе 2. Внутри рабочего элемента расположена термопара 5.



1 - чувствительный элемент; 2 - шайба;
3 - корпус; 4 - втулка; 5 - термопара.

Рисунок 1.24 - Макетный образец датчика активности кислорода для РУ «СВБР-100»

В разработанном датчике активности кислорода [81, 84] используются три чувствительных элемента с разными электродами сравнения: $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$, $\{\text{Pb-Bi}; \text{Fe-Fe}_3\text{O}_4\}$, $\{\text{Pb-Bi};$

$\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ }, которые позволяют получить различную ЭДС в одной и той же среде. Присутствие $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ в жидкометаллическом электроде позволяет поддерживать уровень ТДА кислорода в эталонном электроде на уровне парциального давления кислорода в магнетите (Fe_3O_4).

Такая конструкция обладает следующими преимуществами:

- потенциально повышенной надежностью и долговечностью работы по сравнению с используемыми в настоящее время датчиками с одним чувствительным элементом;
- повышенной достоверностью показаний, так как все чувствительные элементы расположены в одном месте, где одни и те же ТДА и температура, т.е. измерение производится в одной точке;
- датчик, включающий три чувствительных элемента, конструктивно объединенных в один корпус, более удобен в эксплуатации, так как требует использования только одного узла уплотнения, что сокращает вероятность разгерметизации и протечек воздуха;
- различные электроды сравнения позволяют проводить тестирование датчика измерением ЭДС между потенциалосъемными выводами из разных электродов сравнения.

Технические характеристики датчика представлены в таблице 1.2.

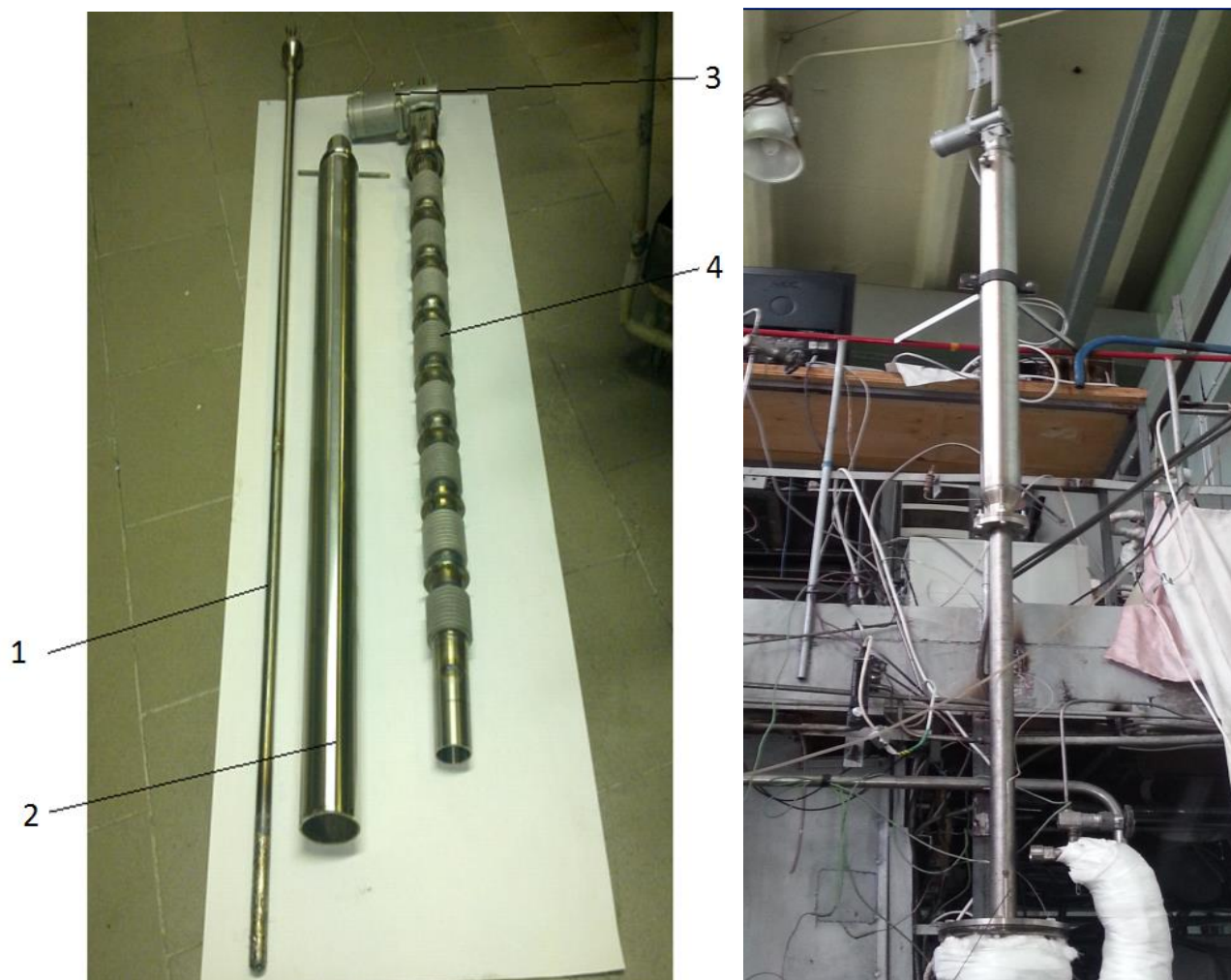
Таблица 1.2 - Технические характеристики датчика активности кислорода с тремя электродами сравнения

<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>
Диапазон преобразования относительных значений величины ТДА кислорода исследуемой среды в ЭДС	от 10^{-6} до 1 (при значениях ЭДС от -0,50 до 0,52 В)
Скорость течения теплоносителя, м/с, не более	1
Скорость изменения температуры теплоносителя, °С/с, не более	20
Диапазон рабочих температур теплоносителя, °С	350 - 550
Пределы допускаемого относительного отклонения от номинальной статической характеристики (НСХ), %	± 10
Рабочая среда	СВТ

ДАК периодического контроля для РУ с СВТ

Разработанный датчик периодического контроля термодинамической активности кислорода в СВТ (рисунок 1.25) служит для периодической проверки правильности работы стационарных датчиков, а также в качестве замещающего (резервного) средства измерения

термодинамической активности кислорода в теплоносителе при выходе из строя датчиков постоянного контроля ТДА. Место установки ДАК периодического контроля - периферийная буферная емкость моноблока реакторного [81, 82].



1 - датчик, 2 - корпус, 3 - механизм электропривода, 4 - сильфонная сборка

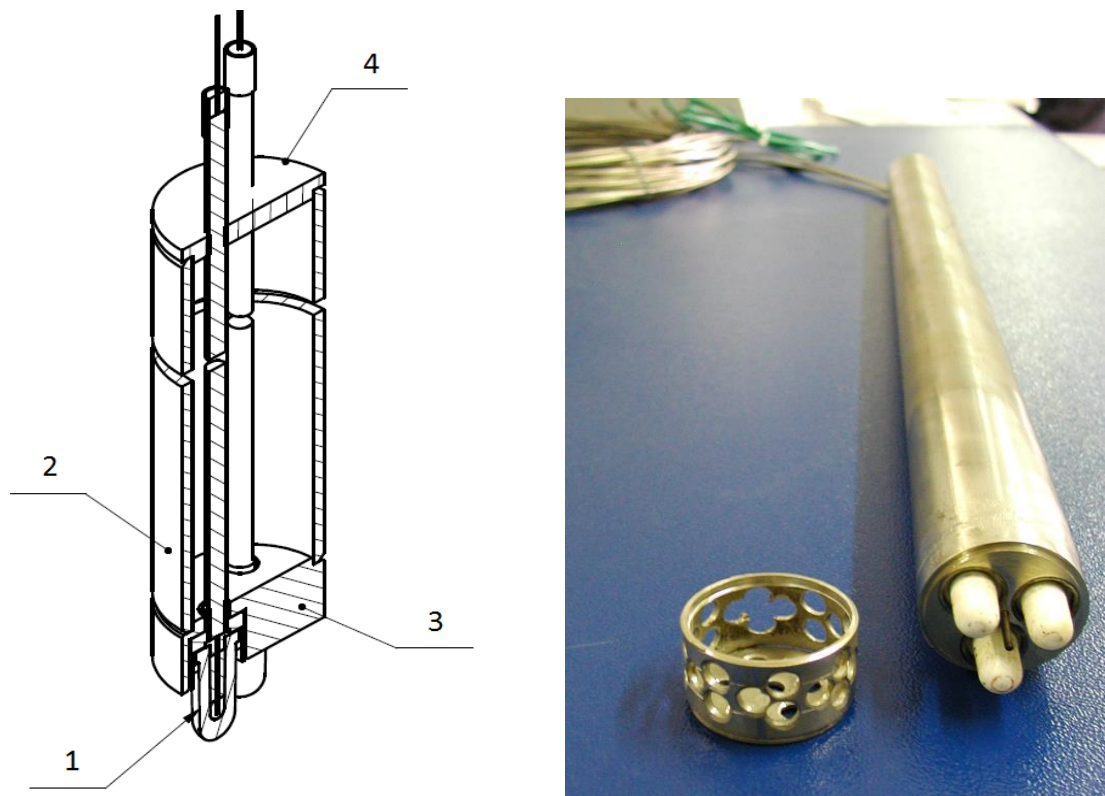
Рисунок 1.25 - Основные узлы полномасштабного макетного образца ДАК с приводом для РУ «СВБР-100» (слева), ДАК во время испытаний в стенде «ТТ-2М» ГНЦ РФ - ФЭИ (справа)

Необходимость применения резервного средства измерения кислорода обусловлена важностью и ответственностью задачи контроля примеси растворенного кислорода в тяжелом жидкометаллическом теплоносителе ЯЭУ. Резервный датчик необходим для сохранения работоспособности системы контроля кислорода и снимает необходимость внепланового

изменения режима работы установки (вплоть до остановки реактора), связанного с заменой (в случае выхода из строя) стационарных датчиков кислорода.

Датчик ТДА кислорода для реакторной установки «БРЕСТ-ОД-300»

Разработанный в ГНЦ РФ - ФЭИ датчик активности кислорода (рис.1.26) является частью системы технологии свинцового теплоносителя, входящей в состав РУ «БРЕСТ-ОД-300» и предназначенной для выполнения комплекса технологических мероприятий и операций (процессов), проводимых в целях обеспечения условий надежной, безопасной и безаварийной работы указанной РУ. ДАК обеспечивает контроль ТДА примеси растворенного кислорода в свинцовом теплоносителе при проведении технологических режимов и в режиме эксплуатации РУ «БРЕСТ-ОД-300» [86, 87].



1 - КЧЭ ДАК, 2 - корпус ДАК 600 мм, 3 - посадочная втулка, 4 - крышка ДАК

Рисунок 1.26 - Вид макетного образца ДАК для РУ «БРЕСТ-ОД-300»

ДАК для РУ «БРЕСТ-ОД-300» состоит из трех чувствительных элементов с электродами сравнения $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$, $\{\text{Pb-Bi}; \text{Fe-Fe}_3\text{O}_4\}$, $\{\text{Pb-Bi}; \text{Fe-Fe}_3\text{O}_4\}$, соответственно, объединенных в одном корпусе длиной 6 м, термопары для измерения температуры непосредственно вблизи КЧЭ и токосъемников для снятия ЭДС на выходе датчика длиной 7 м. Так же для защиты керамического

чувствительного элемента и снижения гидродинамического воздействия на него со стороны потока расплава свинца был изготовлен защитный чехол, присоединенный с помощью лазерной сварки к корпусу ДАК.

Ниже приведены технические характеристики ДАК для РУ «БРЕСТ-ОД-300» (таблица 1.3) [88].

Таблица 1.3 - Технические характеристики макетного образца ДАК для РУ со свинцовым теплоносителем

<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>
Рабочая среда	Расплав свинца
Скорость течения теплоносителя, м/с, не более	1
Температуры рабочей среды (нормальные условия измерений), °С	420 - 600
Температура рабочей среды (условия эксплуатации), °С	380 - 600
Диапазон измерений термодинамической активности кислорода	от 10^{-6} до 1
Пределы допускаемой основной приведенной погрешности измерений ТДА в поддиапазоне от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-4}$, %	± 15
Пределы допускаемой основной относительной погрешности измерений ТДА в поддиапазоне свыше $2 \cdot 10^{-4}$ до 1, %	± 15
Пределы допускаемой дополнительной приведенной погрешности измерений ТДА от температуры рабочей среды на каждые 10 °С в поддиапазоне от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-4}$, %	± 4
Пределы допускаемой дополнительной относительной погрешности измерений ТДА от температуры рабочей среды на каждые 10 °С в поддиапазоне свыше $2 \cdot 10^{-4}$ до 1, %	$\pm 3,8$
Время установления рабочего режима, ч, не более	10
Средняя наработка на отказ, ч, не менее	20 000

В настоящее время ГНЦ РФ - ФЭИ завершены работы по обоснованию (подтверждению) ресурса ДАК для РУ «БРЕСТ-ОД-300» и их сертификации (утверждения как средств измерения ТДА кислорода в свинце).

1.3 Анализ существующих методов и средств регулирования содержания (термодинамической активности) примеси растворенного кислорода в ТЖМТ

1.3.1 Газофазные методы регулирования содержания примеси растворенного кислорода в свинце-висмуте (свинце)

Разработка процессов и систем непрерывного регулирования ТДА кислорода началась в ГНЦ РФ - ФЭИ в 70-х годах прошлого века. При этом на первых этапах разработки наибольшее внимание было уделено газофазным методам.

Подача в контур газовых смесей He-O₂ (Ar-O₂)

Введение растворенного кислорода в свинецсодержащий теплоноситель при его обработке газовыми смесями, содержащими молекулярный кислород, включает стадию образования твердофазного оксида PbO, являющегося промежуточным продуктом процесса и непосредственным источником растворенного кислорода. Одним из преимуществ метода использования двойных смесей является простота его реализации в условиях небольших циркуляционных контуров (с использованием специальных средств подачи смесей в теплоноситель: барботажные устройства, эжекторы и диспергаторы).

Исследования по оптимизации регламента пассивации конструкционных сталей в ТЖМТ, проведенные на лабораторных циркуляционных стендах, показали [89 – 91], что поддержание заданных уровней ТДА кислорода в теплоносителе путем подачи смесей He-O₂ в газовый объем контура связано с необходимостью регулярного повторения этой операции в течение всего периода эксплуатации (метод импульсных подач). При этом суммарное количество подаваемого кислорода существенно превышает величину, необходимую для насыщения теплоносителя в данных условиях. Это приводит к накоплению оксидной фазы в контуре и его зашлаковке.

Так, в экспериментах, проводившихся на стенде «ЦУ-2» ФЭИ (объем теплоносителя - 0,09 м³), для поддержания ТДА кислорода на уровнях $a_{[O]} \geq 10^{-4}$ методом импульсных подач смеси He-O₂ в газовый объем буферной емкости в течение 10000 часов потребовалось осуществить 845 подач смеси. При этом суммарное количество кислорода составило 275 г. После вскрытия в контуре было обнаружено 10 кг шлаков, которые сконцентрировались в основном на поверхностях раздела (в ванне насоса) и в местах с плохой гидродинамикой (щели, тупики и т.п.) [89].

Низкая эффективность усвоения кислорода в процессе дозированных подач смеси He-O₂, объясняется «отравлением» образующихся частиц PbO, т.е. блокированием их поверхности

соединениями на основе компонентов конструкционных материалов, присутствующих в теплоносителе в виде примесей (железо, хром). В целом, результаты исследований и разработок по созданию систем непрерывного регулирования ТДА кислорода с использованием двойных смесей He-O₂ (Ar-O₂) показывают, что, как правило, не удается избежать (или уменьшить до приемлемых масштабов) накопления оксида PbO в контуре и связанного с этим шлакообразования. Отложение шлаков происходит на поверхностях раздела «конструкционная сталь - теплоноситель» и «защитный газ - теплоноситель». Это ухудшает теплогидравлику контура циркуляции ТЖМТ, качество теплоносителя и требует останова (вывода из работы) установки для приведения контура и теплоносителя в нормальное состояние методом водородной очистки.

В условиях ЯЭУ с ТЖМТ применение смесей He-O₂ (Ar-O₂), вызывающее зашлаковку теплогидравлических трактов и поверхностей раздела «конструкционная сталь - теплоноситель» и «защитный газ - теплоноситель», не приемлемо, так как может привести к аварийным ситуациям (расплавление ТВЭЛов активной зоны и др.).

Подача в контур смесей H₂-H₂O-He (H₂-H₂O-Ar)

Использование газовых смесей H₂-H₂O-He (H₂-H₂O-Ar) с целью поддержания заданных уровней активности кислорода в системах с расплавом свинца (свинца-висмута) не сопровождается образованием твердофазных оксидов, что является основным преимуществом пароводородных смесей по сравнению с двойными смесями He-O₂ (Ar-O₂).

При подаче смесей H₂-H₂O-He в циркуляционный контур с ТЖМТ могут иметь место как диссоциация молекул воды, сопровождающаяся переходом выделяющегося кислорода в раствор, либо обратный процесс водородного восстановления кислорода из раствора



где: [O] - кислород, растворенный в расплаве, а скобки «()» обозначают газообразное состояние реагента (продукта) реакции.

Там же при подаче указанных смесей в контур может иметь место непосредственное взаимодействие компонентов тройной смеси с металлическими и оксидными фазами системы «теплоноситель - конструкционные материалы - примеси»



где Me - компоненты конструкционных материалов и расплава свинца (Fe, Cr, Pb и т.д.).

Окислительный режим реализуется в случае, когда реакции (1.35) и (1.36) направлены соответственно в сторону диссоциации молекул воды и образования оксидов компонентов конструкционных материалов. При этом окисление поверхностей конструкционных материалов

происходит как растворенным в теплоносителе кислородом (1.35), так и при непосредственном контакте паросодержащей газовой фазы с поверхностями конструкционных материалов (1.36) [30].

В ходе разработки метода теоретически и экспериментально изучено влияние температурных условий, состава газовой фазы, способа ее подачи в контур и ряда других факторов на процессы, протекающие в системе «газовая фаза - теплоноситель - контур» [30]. Установлено, что при прочих равных условиях направление реакций (1.35) и (1.36) определяется составом смеси, выражаемым величиной отношения парциальных давлений пара и водорода, P_{H_2O} / P_{H_2} . Таким образом, путем изменения величины P_{H_2O} / P_{H_2} можно использовать смеси H_2 - H_2O -He или H_2 - H_2O -Ar как с целью окисления теплоносителя и его примесей, пассивации конструкционных сталей, так и с целью восстановления шлаков на основе PbO. Из сказанного следует возможность применения одного и того же набора технических средств как для проведения пассивации поверхностей стального циркуляционного контура (или поддержания ТДА кислорода в ТЖМТ), так и для водородной очистки ТЖМТ и поверхностей циркуляционного контура от шлаков на основе PbO.

Однако при использовании смесей H_2 - H_2O -He (H_2 - H_2O -Ar) в окислительном режиме рассматриваемый метод обладает рядом недостатков. Уровень ТДА кислорода, равновесный с тройной смесью и отражающий ее окислительные возможности, определяется составом смеси. Вместе с тем, ввиду выделения водорода при протекании реакций (1.35), (1.36) и ряда других процессов, характерных для реальных контуров (пиролиз масла насосов при его попадании в теплоноситель, дегазация конструкционных материалов и др.), величина P_{H_2O} / P_{H_2} является ограниченной.

Эффективность процесса окисления тройными смесями зависит также от способа их подачи в контур. Показано [89], что для удовлетворительной реализации возможностей метода необходима эжекция газовой фазы в поток свинца (свинца-висмута) и ее транспортировка по всему контуру с доставкой в основные узлы. Необходимость выполнения этих требований обуславливает отрицательные стороны метода. При проведении указанного режима обработки достижение необходимого физико-химического воздействия окислительной смеси неизбежно связано с побочным влиянием на гидравлику и условия теплообмена во всем контуре, вызванным присутствием диспергированной газовой фазы в теплоносителе.

Необходимо также отметить, что, как показывает опыт применения тройных смесей на стендах и установках [90], доставка эжектируемой смеси во все участки и узлы контура представляет собой технически сложную задачу. Для успешного решения этой проблемы необходимо обеспечить отсутствие сепарации газовой фазы при её движении с потоком

теплоносителя. Необходимые для этого условия определяются такими факторами как: компоновка оборудования и трактов движения теплоносителя; конструктивные особенности основных узлов (активная зона, парогенератор, главный циркуляционный насос); скорости движения теплоносителя по контуру.

Из сказанного следует, что возможности создания и эксплуатации системы непрерывного регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ на основе использования тройных смесей находятся в тесной взаимосвязи с заданными проектными характеристиками и конструктивными особенностями стендов и установок в целом.

Содержание водорода в РУ с ТЖМТ строго нормируется согласно требованиям безопасности промышленных объектов. Для реакторных установок наличие водорода, содержащегося в смеси H_2 - H_2O -He (H_2 - H_2O -Ar) и выделяющегося при пассивации сталей, окислении теплоносителя и находящихся в нем примесей - компонентов конструкционных сталей при проведении непрерывного регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ смесями H_2 - H_2O -He (H_2 - H_2O -Ar), крайне нежелательно.

По указанным причинам применение смесей H_2 - H_2O -He или H_2 - H_2O -Ar для непрерывного регулирования ТДА кислорода в реакторных установках с ТЖМТ неприемлемо.

Однако данный метод может быть применен как резервный для регулирования ТДА кислорода в ограниченных эксплуатационных режимах на небольших исследовательских стендах с ТЖМТ или для периодического регулирования ТДА кислорода перспективных РУ с ТЖМТ (в режиме планово-предупредительных работ в сочетании с процессами водородной очистки теплоносителя и дожигания избытка водорода в защитном газе).

Устройства подачи газовых смесей

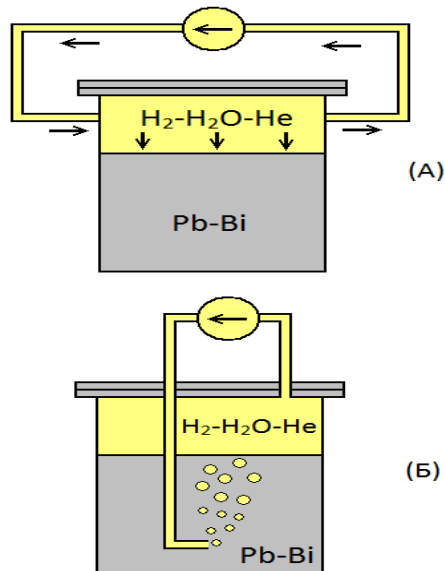
Существует несколько основных типов устройств подачи газовых смесей в ТЖМТ [67, 92].

В статических установках и циркуляционных контурах может быть применен простейший способ - обдув поверхности теплоносителя в реакционной (буферной) емкости. Он заключается в периодической подаче газообразного кислорода в газовую систему установки или стенда по мере срабатывания O_2 . Одновременно может осуществляться циркуляция газовой смеси при помощи газодувки (рисунок 1.27а).

Также для статических установок и в циркуляционных контурах может быть применен барботаж газовой смеси под уровень теплоносителя (рисунок 1.27б). Данное устройство может быть выполнено как в виде специальной барботажной решетки, так и в виде «иглы» с одним миниатюрным отверстием. Барботаж также который проводится периодически. Стоит также отметить, что, несмотря на привлекательность устройства типа «игла», реальное его

использование вызывало большие нарекания. Это было связано с постоянной зашлаковкой выходного отверстия [93].

Для циркуляционных стендов с ТЖМТ применялся эжекционный способ подачи газовых смесей (рисунок 1.28). Он заключался в следующем. В буферную емкость стенда подавалась специально подготовленная смесь с требуемым содержанием кислорода. На отдельном байпасе располагался эжектор, через который осуществлялся впрыск разноразмерных пузырьков газа, взятого из буферной емкости. Пройдя по всему контуру, газ в основном сепарировался в буферной емкости. Основными недостатками эжектора являются: негативное воздействие двухфазного потока на работу главного циркуляционного насоса (ГЦН) (большие пульсации расхода и тока электродвигателя), инициирование эрозии поверхностей конструкции циркуляционного контура и ГЦН [68], сильная вибрация элементов контура (вентили и т.д.), возможности только периодического использования.



А - обдув свободной поверхности; Б - барботаж газовой смеси под уровень расплава Pb-Bi

Рисунок 1.27 - Принципиальные схемы применения газозафазного метода регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ

Исходя из изложенного выше, ясно, что все вышеперечисленные устройства не могут быть эффективно использованы в системе автоматизированного регулирования кислородного потенциала в ТЖМТ.

Еще одним устройством подачи кислородосодержащих газовых смесей мог бы быть дисковый диспергатор [92], но его разработка в настоящее время направлена сугубо на решение задач водородной очистки теплоносителя от шлаков на основе PbO (при необходимости) после остановки стенов или РУ (с целью восстановления качества свинцового (свинцово-

висмутового) теплоносителя для дальнейшей его эксплуатации).

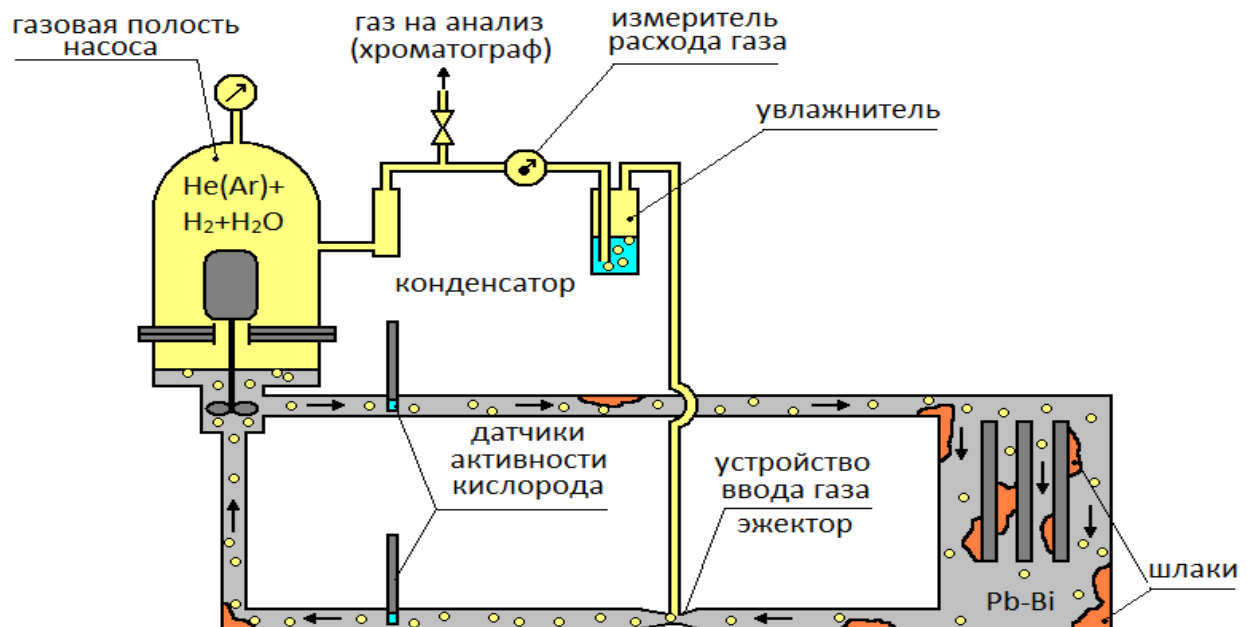


Рисунок 1.28 - Принципиальная схема эжектирования газа в циркуляционный контур с ТЖМТ и внешний вид эжектора

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1) Введение кислорода в теплоноситель при его обработке газовыми смесями, содержащими кислород (Ar-O_2 , He-O_2), включает стадию образования твердофазных оксидных фаз компонентов теплоносителя, являющихся промежуточными продуктами процесса и непосредственными источниками растворенного кислорода.

2) Одной из проблем использования газообразного кислорода или его смеси с инертным газом является низкая эффективность усвоения кислорода теплоносителем, так как образующиеся при контакте газообразного кислорода с теплоносителем твердофазные дисперсные частицы PbO растворяются только частично в жидкометаллической среде за счет

эффекта «отравления», заключающемся в образовании на поверхности PbO оксидов железа и хрома - примесей теплоносителя, поступающих из конструкционных сталей.

3) Другим недостатком метода регулирования кислородного режима теплоносителя посредством подачи газообразного кислорода является риск образования шлаковых отложений в газовых трактах контура, а также на поверхностях раздела «конструкционная сталь - теплоноситель» и «защитный газ - теплоноситель». Это ухудшает теплогидравлику контура циркуляции ТЖМТ, ухудшает нормальную эксплуатацию исследовательских стендов со свинцом (свинцом-висмутом) и первых контуров ЯЭУ с ТЖМТ.

4) Эффективность процесса окисления ТЖМТ газовыми смесями H_2-H_2O-He (H_2-H_2O-Ar) зависит от способа их подачи в контур. Показано, что для удовлетворительной реализации возможностей метода необходима эжекция газовой фазы в поток теплоносителя и ее транспортировка по всему контуру с доставкой в основные узлы, что связано с трудностью транспортировки газовых реагентов в диспергированном виде по всему контуру.

5) Рассмотрены варианты устройств подачи газовых смесей в ТЖМТ (газодувка, барботажное устройство, эжектор, дисковый диспергатор). Все они имеют ограничения по применению и в основном пригодны для небольших стендов. В частности, к числу недостатков применения эжектора (наиболее освоенного устройства для ввода в ТЖМТ смесей $Ar-O_2$, $He-O_2$, H_2-H_2O-He и H_2-H_2O-Ar) следует отнести: негативное воздействие двухфазного потока в ТЖМТ на работу ГЦН (большие пульсации расхода и тока электродвигателя), инициирование эрозии поверхностей конструкции циркуляционного контура и ГЦН, сильную вибрацию элементов контура (вентили и т.д.), возможности только периодического использования.

6) К недостаткам использования смесей H_2-H_2O-He (H_2-H_2O-Ar) для регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ следует отнести малую производительность в сравнении с подачей газообразного кислорода, а также ограниченный диапазон регулирования ТДА кислорода.

7) Использование газовой смеси H_2-H_2O-He (H_2-H_2O-Ar) возможно лишь в ограниченном спектре эксплуатационных режимов ЯЭУ и кратковременного регулирования ТДА в ТЖМТ исследовательских стендов.

Из вышеизложенного также следует, что при применении газозфазных методов регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ имеют место или возможны отрицательные побочные явления. Масштабы этих явлений и их возможные последствия таковы, что использование газовых смесей с целью непрерывного регулирования ТДА кислорода не позволяет в полном объеме решить задачу поддержания заданных кислородных режимов в процессе работы установок с ТЖМТ во всех предусмотренных эксплуатационных режимах.

1.3.2 Регулирование содержания примеси растворенного кислорода в свинце-висмуте (свинце) методом «холодной точки»

Как было указано выше, в настоящее время в первых контурах ЯЭУ со свинцовым и свинцово-висмутовым теплоносителями рекомендуется поддерживать содержание кислорода, растворенного в ТЖМТ, на уровне $C = (1 - 4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ [38, 39].

Минимально возможная температура в контурах со свинцово-висмутовым теплоносителем составляет 200°C , а в контурах со свинцовым теплоносителем - 400°C . Максимальная температура (в горячих пятнах) в свинцово-висмутовых и свинцовых контурах - до 620°C .

Возможности генерации растворенного кислорода при накоплении оксидов свинца в «холодных точках» циркуляционного контура для вариантов свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей приведены на рисунке 1.29.

Данные по растворимости кислорода в расплавах свинца и эвтектики свинец-висмут приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Растворимость кислорода в расплавах свинца и эвтектики свинец-висмут [89]

Эвтектика свинец-висмут		Свинец	
Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость кислорода ($C_{s[\text{O}]}$), % мас.	Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость кислорода ($C_{s[\text{O}]}$), % мас.
200	$1,0 \cdot 10^{-6}$	400	$5,9 \cdot 10^{-5}$
650	$3,3 \cdot 10^{-3}$	650	$6,1 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, из таблицы 1.4 и рисунка 1.29 следует, что в свинце-висмуте имеется теоретическая возможность естественного поддержания требуемой концентрации ($C \sim 10^{-6} \% \text{ мас.}$) растворенного кислорода за счет накопления и растворения отложений оксидов свинца в «холодной точке» контура.

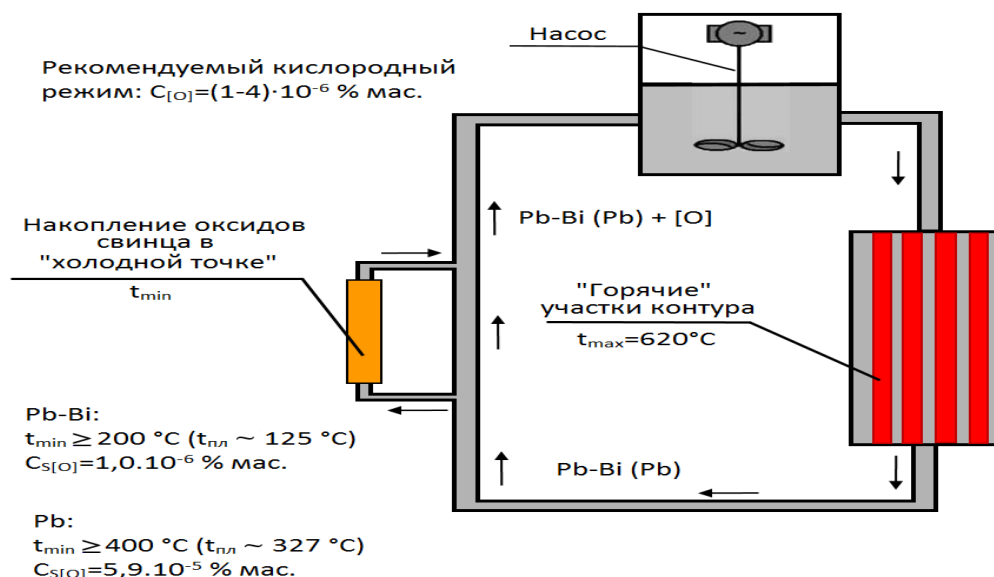


Рисунок 1.29 - Возможности генерации растворенного кислорода при накоплении оксидов свинца в «холодных точках» циркуляционного контура для вариантов свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей

Однако детальный анализ всех сопутствующих процессов, происходящих в циркуляционном контуре при накоплении и растворении оксида свинца, показывает, что этот способ не только неэффективен, но и может вызвать негативные последствия по вопросам технологии теплоносителя. Основные причины для такого заключения следующие:

1) Необходима достаточно большая поверхность оксида свинца для того, чтобы обеспечить требуемый поток растворенного кислорода (для организации потока кислорода $1 \text{ г}_{[O]}/\text{ч}$ с помощью «холодной точки» 200°C в установках со свинцово-висмутовым теплоносителем требуется поверхность порядка 50 м^2).

2) Необходимо исключить механическое разрушение оксида свинца и вынос взвеси оксида с потоком теплоносителя в теплонапряженные участки контура и тем самым исключить блокировку проходных сечений, в т.ч. в активной зоне реакторной установки.

3) При проведении водородной очистки контура, в котором используется рассматриваемый вариант поддержания кислородного режима, будет происходить восстановление оксида свинца (PbO). В то же время водородная регенерация - необходимая технологическая процедура после ремонтов, перегрузок элементов активной зоны и т.д., поскольку образуются шлаки во время контакта с воздухом в различных режимах (доказано практикой [93]). Таким образом, возникает неразрешимое техническое противоречие (водородная очистка должна и будет восстанавливать шлаки на основе PbO , но тогда нечем будет регулировать ТДА кислорода).

4) Неизбежно образование на поверхности оксида свинца блокирующей пленки из примесей, присутствующих в теплоносителе (железо, оксиды и др. элементы). Это приведет к значительному замедлению или к полному прекращению (блокированию) процесса растворения оксида свинца. В этом случае происходит накопление нерастворимых шлаковых отложений и возникнет необходимость формирования новых «свежих» поверхностей из оксида свинца.

5) Рассматриваемый процесс растворения оксида свинца при эксплуатации установки будет неконтролируемым (нет возможности увеличения или снижения потока растворенного кислорода).

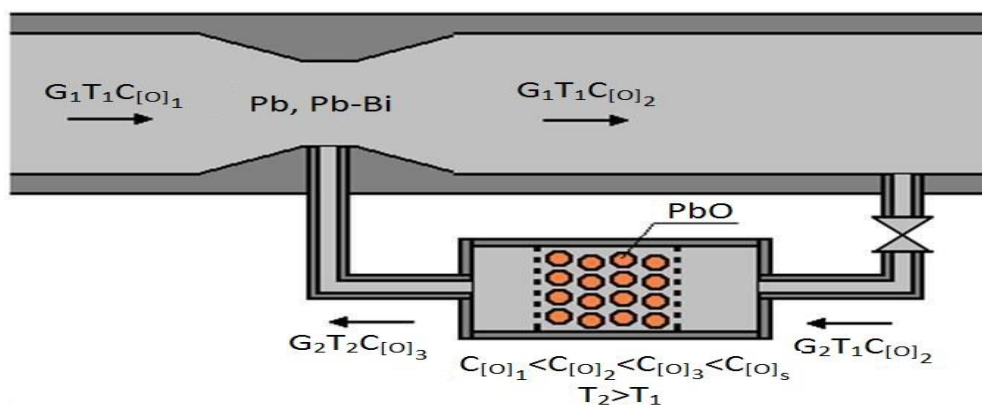
Таким образом:

- Физическая модель, приведенная на рис. 1.29 и понятная по существу, не проходит из-за дополнительных негативных процессов по п.п. 1 – 5. Следовательно, вариант регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ по методу «холодной точки» бесперспективен;

- Негативные процессы по п.п. 1 – 5 полностью исключаются при использовании массообменных аппаратов [94 – 96], специально разработанных в настоящее время для исследовательских установок и стендов, а также для проектов РУ с ТЖМТ (см. главы 3 – 5 настоящей диссертации). В данных аппаратах используется тот же физический принцип растворения оксида свинца, что и в модели «холодной точки», но предусмотрены технические и технологические решения для исключения негативных процессов по п.п. 1 – 5. Для работы массообменных аппаратов не имеется принципиальной разницы между их использованием в свинце-висмуте или свинце для любого уровня концентрации кислорода.

1.3.3 Твердофазный метод регулирования содержания примеси растворенного кислорода в свинце-висмуте (свинце)

Твердофазный метод регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ разработан специалистами ГНЦ РФ - ФЭИ с ведущим участием автора настоящей диссертации [97 – 100]. В этом методе в качестве средства окисления свинцового (свинцово-висмутового) теплоносителя предложено использование твердофазного оксида свинца, размещаемого и удерживаемого в ограниченном по объему участке циркуляционного контура (реакционной емкости), сообщаемся по расплаву с основным контуром. При этом твердофазное средство окисления (оксид свинца (PbO)), контактируя с ТЖМТ, растворяется, обогащая расплав кислородом, который далее транспортируется по всему контуру с потоком теплоносителя (рисунок 1.30). Техническая реализация твердофазного метода регулирования осуществляется с помощью специально разрабатываемых устройств - массообменных аппаратов, которые являются важной составной частью комплекса средств технологии тяжелого жидкометаллического теплоносителя.



G - расход теплоносителя; T - температура теплоносителя; $C_{[O]}$ - содержание растворенного кислорода в Pb (Pb-Bi)

Рисунок 1.30 - Принципиальная схема твердофазного метода регулирования содержания (ТДА) растворенного кислорода в ТЖМТ

Принципиальная возможность использования процесса растворения твердофазных оксидов в свинцовом (свинцово-висмутовом) теплоносителе с целью поддержания содержания (ТДА) растворенного кислорода на заданном уровне в ТЖМТ следует из термодинамического анализа системы «оксид свинца (PbO) - ТЖМТ». Вопрос о возможности и целесообразности практического применения метода связан с определением кинетических характеристик процесса растворения оксида свинца в ТЖМТ. В принципе, в качестве твердофазного окислителя может быть использован оксид висмута. Однако его использование целесообразно только в свинцово-висмутовом теплоносителе. Первые работы по исследованию кинетики растворения оксидов свинца и созданию массообменных аппаратов как показали работоспособность созданных МА, так и выявили ряд проблем, возникающих при использовании твердофазных оксидов в качестве источника растворенного кислорода. В частности, было показано, что в реальных контурах возможно явление «отравления» оксидного окислителя, заключающееся в образовании на его поверхности соединений на основе присутствующих в теплоносителе примесей компонентов конструкционных материалов (Fe и в меньшей степени Cr), значительно замедляющих процесс растворения. При осуществлении серии экспериментов по изучению взаимодействия раскисленного расплава свинца с частицами PbO был получен устойчивый эффект их «отравления» и показано, что данный эффект связан с химическим взаимодействием примеси железа с поверхностным слоем оксида свинца. При этом глубина слоя взаимодействия оставляет от ~0,05 мм до 1 мм в зависимости от времени и условий взаимодействия. Изучение данного явления показало, что для его предотвращения необходимо часть окисленного теплоносителя (10 – 15 % от объема) после массообменного аппарата возвращать в поток раскисленного расплава,

входящего в это устройство [101, 102], подавая на вход МА уже окисленный до определенного уровня теплоноситель. При этом до взаимодействия с оксидом свинца производится перевод отравляющих примесей в химически пассивную оксидную форму.

Предваряя изложение материалов глав 2 – 5 настоящей диссертационной работы, можно сказать, что в результате проведенных в ГНЦ РФ - ФЭИ исследований и разработок при ведущей роли автора данной диссертации твердофазный метод регулирования ТДА кислорода получил всестороннее обоснование и был рекомендован для промышленного использования в свинцово-висмутовых и свинцовых контурах исследовательских стендов и реакторных установок.

К настоящему времени специалистами ГНЦ РФ - ФЭИ при ведущей роли автора настоящей диссертации разработаны и успешно испытаны МА, представляющие собой устройства различных конструкций, которые будут описаны в последующих главах.

Способ поддержания коррозионной стойкости стального циркуляционного контура со свинецсодержащим теплоносителем и массообменные устройства для его реализации запатентованы автором диссертации и его коллегами [103 – 108].

На реакторных установках «БРЕСТ-ОД-300», «СВБР-100», «БР-1200», «МАСММ» регулирование ТДА примеси растворенного кислорода в ТЖМТ предполагается проводить в основном в автоматизированном режиме. Автоматизация процесса регулирования кислородного режима теплоносителя при подаче газообразных смесей является более сложной задачей, чем автоматизация того же процесса, реализуемого за счет управления процессом растворения твердофазного оксида свинца в МА. Практическая возможность реализации автоматизированного регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ с помощью МА является значительным преимуществом твердофазного метода в сравнении с газофазными методами.

Выводы по главе 1

1. Поддержание длительного ресурса жидкометаллического контура и изделий из конструкционных сталей, а также избежание зашлаковки гидравлических трактов в исследовательских стендах и первых контурах реакторных установок с ТЖМТ («БРЕСТ-ОД-300», «СВБР-100», «БР-1200», «МАСММ» и др.) зависят от возможности поддержания заданного кислородного режима теплоносителя в процессе его эксплуатации.

2. В неизотермических циркуляционных контурах, имеющих значительные поверхности контакта ТЖМТ со сталями, реализуется неизоконцентрационное распределение кислорода, что требует контроля ТДА кислорода несколькими ДАК в зонах с повышенной, пониженной и промежуточной температурами.

3. Автором выполнен анализ методов контроля кислорода в свинцовом и свинцово-висмутовом теплоносителях. Из анализа следует, что электрохимический метод контроля является наиболее подходящим для промышленных и исследовательских установок с ТЖМТ.

4. Созданные в ГНЦ РФ - ФЭИ твердоэлектролитные датчики ТДА кислорода, основанные на электрохимическом методе работы, характеризуются высокой чувствительностью (до $a_{[O]} = 10^{-6}$), способностью работать длительное время в условиях повышенных температур (до 650 °С) и термоударов (до 20 °С/с), надежностью и стабильностью проводящих и механических свойств в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода.

5. Выполненный автором анализ газофазных методов регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ выявил их низкую производительность по растворенному кислороду, сложность реализации доставки газовых окислительных смесей ко всем частям циркуляционного контура, их окислительно-восстановительные свойства по отношению к свинцу (свинцу-висмуту) в различных температурных участках контура, отрицательное влияние на эрозионную стойкость (ресурс работы) конструкционных сталей контура, необходимость создания постоянно действующих устройств дожигания водорода (продукта восстановления водяного пара при окислении ТЖМТ) в защитном газе РУ и ряд других недостатков. Анализ данных методов показал их пригодность только для небольших исследовательских стендов, а также допустил возможность их кратковременного применения (в качестве резервного средства) в реакторных установках при условии работы устройств дожигания водорода.

6. Выполненный автором анализ всех сопутствующих процессов, происходящих в циркуляционном контуре при накоплении и растворении оксида свинца, показывает, что регулирование содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в ТЖМТ методом «холодной точки» не только неэффективно, но и может вызвать негативные последствия по вопросам технологии теплоносителя.

7. Наиболее эффективным методом регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в ТЖМТ является твердофазный метод регулирования. Реализация данного метода осуществляется с помощью массообменных аппаратов с твердофазным источником кислорода (PbO). Негативные процессы, характерные для других методов регулирования, полностью исключаются при использовании массообменных аппаратов.

2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО МЕТОДА ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ) ПРИМЕСИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В СВИНЦОВОМ (СВИНЦОВО-ВИСМУТОВОМ) ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ

Одной из основных характеристик массообменного аппарата, предназначенного для ввода растворенного кислорода в ТЖМТ, является производительность по кислороду, т.е. количество кислорода, вводимого в поток ТЖМТ из МА, в единицу времени. Производительность массообменного аппарата зависит от:

- предельной растворимости кислорода в ТЖМТ;
- кинетики процесса растворения гранул оксида свинца в ТЖМТ;
- гидравлического сопротивления засыпки из гранул оксида свинца;
- конструкции массообменного аппарата.

Основными физико-химическими параметрами для расчета производительности МА являются: удельная скорость растворения оксида свинца в потоке ТЖМТ (зависит от скорости теплоносителя и его температуры) и концентрация насыщения ТЖМТ кислородом (зависит от температуры теплоносителя).

Величина гидравлического сопротивления является определяющей при выборе побудителя расхода МА и, в значительной степени, геометрических параметров устройства.

Для определения указанных параметров в расплавах свинца и свинца-висмута при ведущем участии автора были выполнены экспериментальные исследования.

2.1 Расчетно-экспериментальное исследование предельной растворимости кислорода в свинце (свинце-висмуте) (для уточнения имеющихся различающихся данных)

При определенной концентрации, называемой концентрацией насыщения или растворимостью, между твердым телом и раствором устанавливается равновесие. Растворимость - важнейший физико-химический и технологический параметр, с определения которого начинается анализ или расчет любого процесса растворения. Эта величина указывает на емкость растворителя, его способность воспринимать растворяющееся вещество [109]. Растворимость является фактором, зависящим от температуры и сильно влияющим на скорость процесса растворения элементарных веществ, оксидов и других веществ в растворителе.

Превышение концентрации насыщения кислорода в свинце (свинце-висмуте), т.е. избыток кислорода, может приводить к зашлаковке «холодных» участков контуров и нарушению их

тепловых и гидравлических характеристик. Поэтому растворимость является одним из важнейших параметров в технологии ТЖМТ.

Теоретический расчет кривой растворимости кислорода в жидкометаллических расплавах пока невозможен вследствие отсутствия количественного выражения для энергии взаимообмена компонентов в расплаве. Поэтому находят применение полуэмпирические теории для расчета растворимости примесей в расплавах на основе экспериментальных данных.

Учитывая имеющиеся различающиеся данные по растворимости кислорода [110 – 114] было целесообразно выполнить экспериментальные исследования с целью определения наиболее достоверной температурной зависимости растворимости кислорода в ТЖМТ в интересующем нас интервале температур: 350 - 600 °С.

2.1.1 Методика исследования

Описание экспериментальной установки

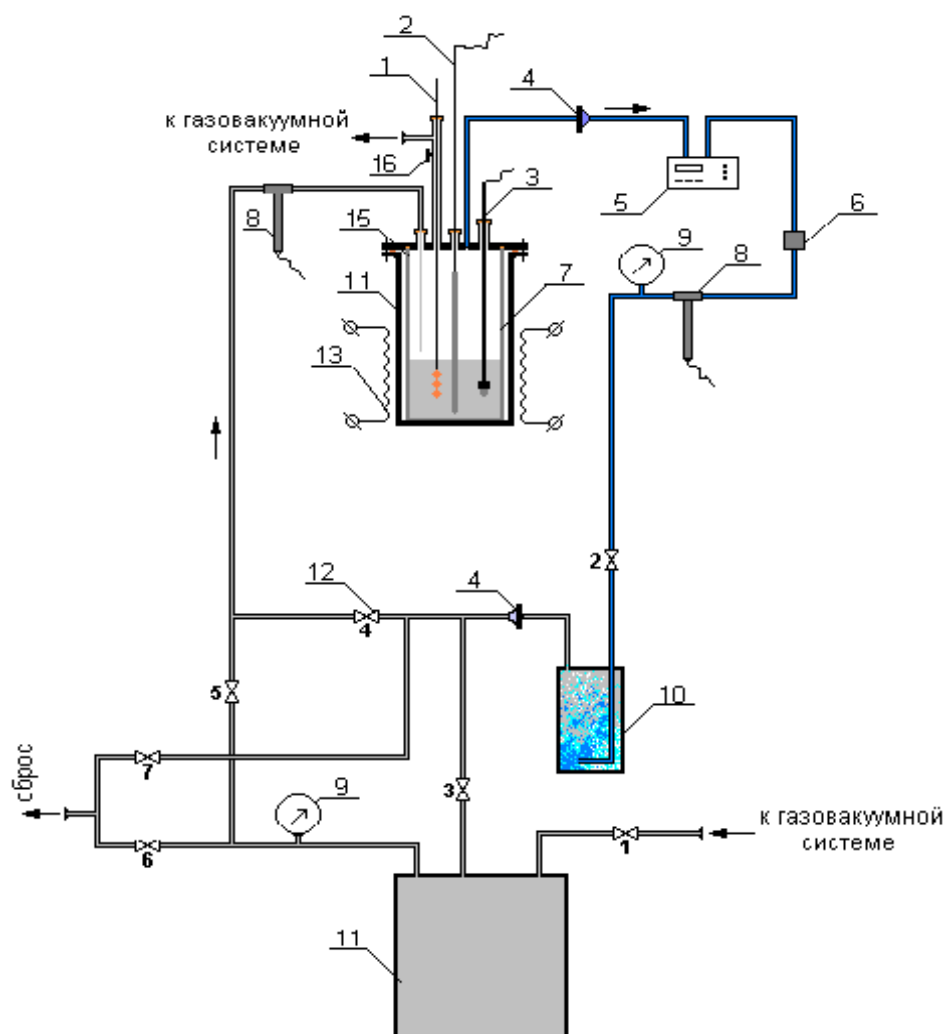
Исследования проводились на созданной автором с сотрудниками экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунке 2.1.

Реакционная емкость (14) (РЕ), выполненная из керамики на основе Al_2O_3 , помещена в рабочий бак, изготовленный из стали 12Х18Н10Т. В реакционную емкость загружается свинец марки С00 (либо свинец-висмут, приготовленный соплавлением свинца С00 и висмута ВИ-00). Крышка рабочего бака также выполнена из стали 12Х18Н10Т. Термопара типа ХА (2) изготовлена с керамическим чехлом (Al_2O_3). Устройство ввода твердофазного реагента (1) представляет собой керамическую соломку (Al_2O_3), на которую нанизаны и герметично закреплены алюмосиликатным герметиком (ситаллом) сфероиды PbO. Узел ввода газа в реакционную емкость также изготовлен из Al_2O_3 .

Для контроля термодинамической активности растворенного кислорода использовался датчик активности кислорода с электродом сравнения Bi-Bi₂O₃ (3), который конструктивно был выполнен в виде металлической трубки (сталь ЭИ-852), заканчивающейся керамической пробиркой из ZrO₂, играющей роль твердого электролита при погружении ДАК в расплав ТЖМТ. ДАК погружался в расплав на глубину не менее 60 мм, так что керамическая часть и узел ее герметизации ситаллом с металлической трубкой всегда находились в расплаве ТЖМТ.

Линии связи рабочего бака с газовакуумным коллектором, побудителем расхода газа (6), расходомером газа (5), осушителем газа (10) и двумя влагомерами (8), расположенными на линиях входа и выхода газа из реакционной емкости, были выполнены из стали 12Х18Н10Т.

Материал засыпки осушителя - силикагель КСМ-6 (перед загрузкой в установку производится его отжиг на воздухе при температуре 300 °С в течение 2 ч).



1 - соломка с гранулами (сфероиды) PbO ; 2 - термопара в керамическом чехле; 3 - датчик активности кислорода; 4 - аэрозольный фильтр; 5 - расходомер; 6 - микрокомпрессор; 7 - реакционная емкость с расплавом Pb ($Pb-Bi$); 8 - зонд влагомера; 9 - манометр; 10 - осушитель (засыпка - силикагель); 11 - резервная газовая емкость; 12 - газовый вентиль; 13 - нагреватель; 14 - керамический стакан (Al_2O_3); 15 - керамическая соломка для подачи газа (Al_2O_3); 16 - шаровой вентиль шлюзовой камеры.

Рисунок 2.1 - Установка для исследования растворимости кислорода в расплаве свинца (свинца-висмута)

Уплотнения для герметичности объема реакционной емкости, объема рабочего бака и герметичного крепления устройств 1 – 3 и газовых линий в РЕ изготовлены из силиконовой резины и фторопласта.

Обогрев рабочего бака осуществлялся в его нижней части, высота намотки нагревателей соответствовала предварительно рассчитанной высоте столба жидкого свинца в РЕ. Материал нагревателя (13) - нихром.

В состав экспериментальной установки также входили:

- баллоны с аргоном и водородом (не показаны на схеме рисунка 2.1);
- емкость с жидким свинцом (свинцом-висмутом), содержащая устройство ввода растворенного железа, для возможности моделирования «ожелезнения» сфероидов PbO (не показана);
- газовые (аэрозольные) фильтры (4) для защиты приборов от возможных аэрозолей свинца и полидисперсной силикагельной пыли;
- газовый резервный коллектор (11);
- газовые вентили (12) и мановакууметры (9);
- линии резервного сброса газа.

Чувствительность используемых в качестве газоанализаторов влагомеров (марка «ИВГ-1») от 0,1 р.р.м. Точность расходомера газа (марка «ИРГ-100») – $\pm 0,1$ мл/ч.

На рисунке 2.2 показана использовавшаяся в рассматриваемых экспериментах керамическая соломка (Al_2O_3), на которую нанизаны и закреплены алюмосиликатным герметиком (ситаллом), сфероиды из PbO.

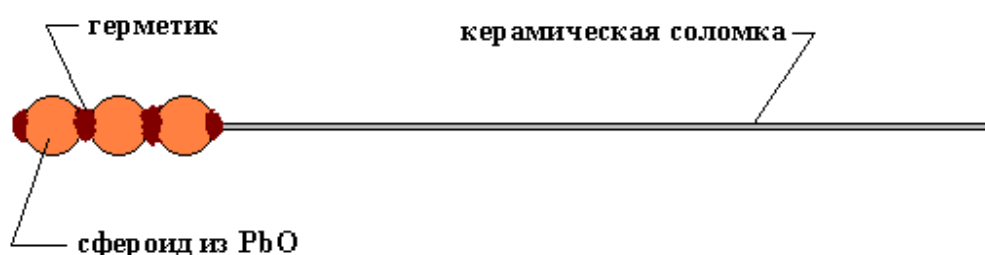


Рисунок 2.2 - Устройство ввода твердофазного окислителя

Термодинамический анализ стойкости (инертности) в свинце конструкционных материалов установки, выбранных для обеспечения проведения «прецизионных» экспериментов

Как было ранее указано, для экспериментов по определению растворимости кислорода в свинце в качестве конструкционных материалов были применены Al_2O_3 и ситалл (керамический герметик на основе SiO_2 и Al_2O_3). Поэтому логично здесь привести результаты термодинамического анализа стойкости (инертности) в свинце SiO_2 и Al_2O_3 , на основании чего они были выбраны в качестве конструкционных материалов экспериментальной установки. Аналогичный анализ стойкости диоксида циркония (материал твердоэлектролитного чувствительного элемента ДАК) в свинце также приведен ниже.

1) Запишем реакцию взаимодействия оксида кремния и жидкого свинца:



где вид скобок обозначает состояние вещества: «< >» - твердое, «{ }» - расплав (жидкое), «[]» - растворенное (жидкое).

Уравнение для суммарного изобарно-изотермического потенциала реакции (1) имеет вид:

$$\Delta G_{\Sigma} = 2 \cdot \Delta G_{[\text{PbO}]} - \Delta G_{<\text{SiO}_2>}, \quad (2.2)$$

здесь: $\Delta G_{<\text{SiO}_2>}$ - энергия Гиббса, выделившаяся при образовании SiO_2 ; $\Delta G_{[\text{PbO}]}$ - энергия Гиббса диссоциации PbO .

Для константы равновесия ($k_{p,\Sigma}$) реакции (2.1) можно записать известное термодинамическое выражение:

$$\ln k_{p,\Sigma} = -\frac{\Delta G_{\Sigma}}{R \cdot T}. \quad (2.3)$$

С учетом замены $\ln k_{p,\Sigma}$ на $2,303 \lg k_{p,\Sigma}$ выражение (2.3) можно записать в виде:

$$\lg k_{p,\Sigma} = -\frac{\Delta G_{\Sigma}}{19,147 \cdot T}. \quad (2.4)$$

Теперь подставив в формулу (2.4) выражение (2.2), имеем

$$\lg k_{p,\Sigma} = -(2 \cdot \Delta G_{[\text{PbO}]} - \Delta G_{<\text{SiO}_2>}) / (19,147 T). \quad (2.5)$$

Рассмотрим две реакции:



и



где скобки «()» обозначают газообразное состояние вещества.

Для этих реакций в отдельности найдем значения $\Delta G_{<\text{SiO}_2>}$ и $\Delta G_{<\text{PbO}>}$.

Запишем выражение для изобарно-изотермического потенциала реакции образования (либо диссоциации) оксида.

$$\Delta G = \Delta H_{f,298}^0 - 2,303 \Delta a \cdot T \cdot \lg T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{6} \Delta c \cdot T^3 - \frac{1}{2} \Delta d \cdot T^{-1} + I_1 \cdot T - I_2, \quad (2.8)$$

где: $\Delta H_{f,298}^0$ - стандартное изменение энтальпии при $T = 298,15$ К, Дж/моль;

$\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta d, I_1, I_2$ - табулированные величины [23], Дж/моль.

Применительно к реакции (2.6) из справочника [23] имеем:

Для $T = (600,6 - 762 \text{ K})$:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -219,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta a = -5,36 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta b = 19,26 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta c = 0;$$

$$\Delta d = 3,8 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль};$$

Для $T = (762 - 1159 \text{ K})$:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -219,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta a = -11,89 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta b = 29,31 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta c = 0;$$

$$\Delta d = 3,8 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль};$$

$$I_1 = 72,9 \text{ Дж/моль};$$

$$I_1 = 28,5 \text{ Дж/моль};$$

$$I_2 = 2,395 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

$$I_2 = -1,725 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Для реакции (2.7) из справочника [23] имеем:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -880,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta a = -11,51 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta b = 28,97 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta c = 0;$$

$$\Delta d = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль};$$

$$I_1 = 112,83 \text{ Дж/моль};$$

$$I_2 = -2,06 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Выберем из диапазона рабочих температур свинцового теплоносителя семь значений: 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 °С. После подстановки известных данных в формулу (2.8) для трех выбранных температур получим следующие значения $\Delta G_{<SiO_2>}$ и $\Delta G_{<PbO>}$ (таблица 2.1).

Таблица 2.1 - Энергия Гиббса, пошедшая на образование (или диссоциацию) оксидов свинца и кремния, кДж/моль

t, °С	350	400	450	500	550	600	650
$\Delta G_{<SiO_2>}$	-771,40	-762,40	-753,40	-744,50	-735,60	-728,20	-719,50
$\Delta G_{<PbO>}$	-158,93	-153,88	-148,87	-143,51	-138,67	-133,88	-129,12

Теперь данные таблицы 2.1 подставим в формулу (2.5) и получим значения константы химического равновесия реакции (2.1) при 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 °С. Результаты расчета представим в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Константа химического равновесия реакции (2.1)

t, °С	350	400	450	500	550	600	650
$k_{p,\Sigma}$	$4,27 \cdot 10^{-90}$	$3,12 \cdot 10^{-83}$	$2,57 \cdot 10^{-77}$	$3,08 \cdot 10^{-72}$	$1,10 \cdot 10^{-67}$	$7,81 \cdot 10^{-64}$	$3,11 \cdot 10^{-60}$

Выразив $k_{p,\Sigma}$ через термодинамическую активность по реакции (2.1), получаем:

$$k_{p,\Sigma} = a_{[Si]} \cdot a_{[PbO]}^2 / a_{<SiO_2>} \cdot a_{[Pb]}^2. \quad (2.9)$$

В знаменателе формулы (2.9) активности равны 1, так как $\langle \text{SiO}_2 \rangle$ и $\{\text{Pb}\}$ являются конденсированными фазами. Следовательно, выражение (2.9) упрощается до

$$k_{\text{P}\Sigma} = a_{[\text{Si}]} \cdot a_{[\text{PbO}]}^2. \quad (2.10)$$

Как следует из работы [115], растворимость кислорода в свинце очень мала, и измеренные значения $a_{[\text{PbO}]}$ составляют $1 \cdot 10^{-30}$ - 1. Зададим активность кислорода в Pb, $a_{[\text{PbO}]}$: 1, 10^{-6} , 10^{-10} , 10^{-20} , 10^{-30} . Теперь подсчитаем $a_{[\text{Si}]}$ при семи выраженных выше температурах работы свинцового контура по формуле

$$a_{[\text{Si}]} = k_{\text{P}\Sigma} / a_{[\text{PbO}]}^2. \quad (2.11)$$

Используя данные таблицы 2.2 и формулу (2.11) для шести значений $a_{[\text{PbO}]}$, найдем следующие значения активности кремния, растворенного в свинце, (таблица 2.3).

Таблица 2.3 - Значения активности кремния, растворенного в свинце

t, °C	$a_{[\text{PbO}]}$				
	1	10^{-6}	10^{-10}	10^{-20}	10^{-30}
	$a_{[\text{Si}]}$				
350	$2,07 \cdot 10^{-45}$	$2,07 \cdot 10^{-36}$	$2,07 \cdot 10^{-30}$	$2,07 \cdot 10^{-15}$	1,00
400	$5,58 \cdot 10^{-42}$	$5,58 \cdot 10^{-33}$	$5,58 \cdot 10^{-27}$	$5,58 \cdot 10^{-12}$	1,00
450	$5,07 \cdot 10^{-39}$	$5,07 \cdot 10^{-30}$	$5,07 \cdot 10^{-24}$	$5,07 \cdot 10^{-9}$	1,00
500	$1,75 \cdot 10^{-36}$	$1,75 \cdot 10^{-27}$	$1,75 \cdot 10^{-21}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	1,00
550	$3,32 \cdot 10^{-34}$	$3,32 \cdot 10^{-25}$	$3,32 \cdot 10^{-19}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	1,00
600	$2,79 \cdot 10^{-32}$	$2,79 \cdot 10^{-23}$	$2,79 \cdot 10^{-17}$	$2,79 \cdot 10^{-2}$	1,00
650	$1,76 \cdot 10^{-30}$	$1,76 \cdot 10^{-21}$	$1,76 \cdot 10^{-15}$	1,00	1,00

2) Запишем реакцию взаимодействия оксида алюминия и жидкого свинца:



Уравнение для суммарного изобарно-изотермического потенциала реакции (2.12) имеет вид:

$$\Delta G_{\Sigma} = 3 \cdot \Delta G_{[\text{PbO}]} - \Delta G_{\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle}. \quad (2.13)$$

Теперь подставив в формулу (2.4) выражение (2.13), имеем

$$\lg k_{p\Sigma} = -(3 \cdot \Delta G_{[PbO]} - \Delta G_{<Al_2O_3>}) / (19,147 \cdot T). \quad (2.14)$$

Рассмотрим две реакции:



и



Применительно к реакции (2.16) для выражения (2.8) из справочника [23] имеем:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -1675,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta a = -16,08 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta b = -8,04 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta c = 0;$$

$$\Delta d = -18,8 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль};$$

$$I_1 = 429,02 \text{ Дж/моль};$$

$$I_2 = -11,321 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Таблица 2.4 - Энергия Гиббса, пошедшая на образование (или диссоциацию) оксидов свинца и алюминия, кДж/моль

t, °C	350	400	450	500	550	600	650
$\Delta G_{<Al_2O_3>}$	-1481,0	-1465,4	-1449,9	-1434,3	-1418,8	-1403,3	-1387,8
$\Delta G_{<PbO>}$	-158,93	-153,88	-148,87	-143,51	-138,67	-133,88	-129,12

Теперь данные таблицы 2.4 подставим в формулу (2.14) и получим значения константы химического равновесия реакции (2.12) при 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 °C. Результаты расчета представим в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Константа химического равновесия реакции (2.12)

t, °C	350	400	450	500	550	600	650
$k_{p\Sigma}$	$6,47 \cdot 10^{-85}$	$1,26 \cdot 10^{-78}$	$3,35 \cdot 10^{-73}$	$1,51 \cdot 10^{-68}$	$2,30 \cdot 10^{-64}$	$1,18 \cdot 10^{-60}$	$2,44 \cdot 10^{-57}$

Подсчитаем $a_{[Al]}$ при семи выраженных выше температурах работы свинцового контура по формуле

$$a_{[Al]} = K_{p\Sigma} / a_{[PbO]}^3. \quad (2.17)$$

Используя данные таблицы 2.5 и формулу (2.17) для значений шести значений $a_{[PbO]}$, найдем следующие значения активности алюминия, растворенного в свинце, (таблица 2.6).

Таблица 2.6 - Значения активности алюминия, растворенного в свинце

t, °C	$a_{[PbO]}$				
	1	10^{-6}	10^{-10}	10^{-20}	10^{-30}
	$a_{[Al]}$				
350	$8,05 \cdot 10^{-43}$	$8,05 \cdot 10^{-34}$	$8,05 \cdot 10^{-28}$	$8,05 \cdot 10^{-13}$	1,00
400	$1,12 \cdot 10^{-39}$	$1,12 \cdot 10^{-30}$	$1,12 \cdot 10^{-24}$	$1,12 \cdot 10^{-9}$	1,00
450	$5,79 \cdot 10^{-37}$	$5,79 \cdot 10^{-28}$	$5,79 \cdot 10^{-22}$	$5,79 \cdot 10^{-7}$	1,00
500	$1,23 \cdot 10^{-34}$	$1,23 \cdot 10^{-25}$	$1,23 \cdot 10^{-19}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	1,00
550	$1,52 \cdot 10^{-32}$	$1,52 \cdot 10^{-23}$	$1,52 \cdot 10^{-17}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	1,00
600	$1,09 \cdot 10^{-30}$	$1,09 \cdot 10^{-21}$	$1,09 \cdot 10^{-15}$	1,00	1,00
650	$4,94 \cdot 10^{-29}$	$4,94 \cdot 10^{-20}$	$4,94 \cdot 10^{-14}$	1,00	1,00

3) Запишем реакцию взаимодействия оксида циркония и жидкого свинца:



Уравнение для суммарного изобарно-изотермического потенциала реакции (2.18) имеет вид:

$$\Delta G_{\Sigma} = 2\Delta G_{<PbO>} - \Delta G_{<ZrO_2>}, \quad (2.19)$$

здесь: $2\Delta G_{<PbO>}$ - энергия Гиббса, выделившаяся при образовании $<PbO>$; $\Delta G_{<ZrO_2>}$ - энергия Гиббса, пошедшая на диссоциацию $<ZrO_2>$.

Для константы равновесия ($k_{p,\Sigma}$) реакции (2.18) можно записать известное термодинамическое выражение:

$$\ln k_{p,\Sigma} = -\Delta G / (R \cdot T). \quad (2.20)$$

С учетом замены $\ln k_{p,\Sigma}$ на $2,303 \lg k_{p,\Sigma}$ выражение (2.20) можно записать в виде

$$\lg k_{p,\Sigma} = -\Delta G / (19,147T). \quad (2.21)$$

Теперь, подставив в формулу (2.21) выражение (2.19), имеем

$$\lg k_{p,\Sigma} = - (2\Delta G_{<PbO>} - \Delta G_{<ZrO_2>}) / (19,147 \cdot T). \quad (2.22)$$

Рассмотрим две реакции:



и



Для этих реакций в отдельности найдем значения $\Delta G_{\langle \text{PbO} \rangle}$ и $\Delta G_{\langle \text{ZrO}_2 \rangle}$.

Запишем выражение для изобарно-изотермического потенциала реакции образования (либо диссоциации) оксида

$$\Delta G = \Delta H_{f,298}^0 - 2,303\Delta a \cdot T \cdot \lg T - \frac{1}{2}\Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{6}\Delta c \cdot T^3 - \frac{1}{2}\Delta d \cdot T^{-1} + I_1 \cdot T - I_2, \quad (2.25)$$

где: $\Delta H_{f,298}^0$ - стандартное изменение энтальпии при $T = 298,15 \text{ K}$, Дж/моль;

$\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta d, I_1, I_2$ - табулированные величины [23], Дж/моль.

Применительно к реакции (2.23) из справочника [23] имеем:

Для $T = (600,6 - 762 \text{ K})$:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -219,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta a = -5,36 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta b = 19,26 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta c = 0;$$

$$\Delta d = 3,8 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль};$$

$$I_1 = 72,9 \text{ Дж/моль};$$

$$I_2 = 2,395 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Для $T = (762 - 1159 \text{ K})$:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -219,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta a = -11,89 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta b = 29,31 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta c = 0;$$

$$\Delta d = 3,8 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль};$$

$$I_1 = 28,5 \text{ Дж/моль};$$

$$I_2 = -1,725 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Для реакции (2.24) из [23] имеем:

$T = 298-1135 \text{ K}$:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -1094,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta a = -6,45 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta b = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta c = 0;$$

$$\Delta d = 2,55 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль};$$

$$I_1 = 238,86 \text{ Дж/моль};$$

$$I_2 = 3,278 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Выберем из диапазона рабочих температур свинцового теплоносителя (350 - 650 °C) семь значений: 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 °C.

После подстановки известных данных в формулу (2.25) для семи выбранных температур получим следующие значения $\Delta G_{<PbO>}$ и $\Delta G_{<ZrO_2>}$.

Таблица 2.7 - Энергия Гиббса, пошедшая на образование (или диссоциацию) оксидов свинца и циркония, кДж/моль

t, °C	350	400	450	500	550	600	650
$\Delta G_{<PbO>}$	-158,93	-153,88	-148,87	-143,51	-138,67	-133,88	-129,12
$\Delta G_{<ZrO_2>}$	-975,27	-965,81	-956,37	-946,96	-937,58	-928,22	-918,88

Теперь данные таблицы 2.7 подставим в формулу (2.22) и получим значения константы химического равновесия реакции (2.18) при 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 °C. Результаты расчета представим в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Константа химического равновесия реакции (2.18)

t, °C	350	400	450	500	550	600	650
$k_{P.\Sigma}$	$7,73 \cdot 10^{-56}$	$8,58 \cdot 10^{-52}$	$2,64 \cdot 10^{-48}$	$2,58 \cdot 10^{-45}$	$1,26 \cdot 10^{-42}$	$3,07 \cdot 10^{-40}$	$4,15 \cdot 10^{-38}$

Выразив $k_{P.\Sigma}$ через активность по реакции (2.18), получаем:

$$k_{P.\Sigma} = a_{[Zr]} \cdot a_{[PbO]}^2 / (a_{<ZrO_2>} \cdot a_{\{Pb\}}^2). \quad (2.26)$$

В знаменателе формулы (2.26) активности равны 1, так как $<ZrO_2>$ и $\{Pb\}$ являются конденсированными фазами. Следовательно, выражение (2.26) упрощается до

$$k_{P.\Sigma} = a_{[Zr]} \cdot a_{[PbO]}^2. \quad (2.27)$$

Подсчитаем $a_{[Zr]}$ при семи указанных выше температурах работы свинцового контура. Из выражения (2.27) следует

$$a_{[Zr]} = k_{P.\Sigma} / a_{[PbO]}^2. \quad (2.28)$$

Используя данные таблицы 2.8 и формулу (2.28) для пяти значений $a_{[PbO]}$ из ранее указанного диапазона, найдем следующие значения активности циркония, растворенного в свинце.

Таблица 2.9 - Значения активности циркония, растворенного в свинце

t, °C	$a_{[PbO]}$				
	1	10^{-6}	10^{-10}	10^{-20}	10^{-30}
	$a_{[Zr]}$				
350	$7,73 \cdot 10^{-56}$	$7,73 \cdot 10^{-44}$	$7,73 \cdot 10^{-36}$	$7,73 \cdot 10^{-16}$	1,00
400	$8,58 \cdot 10^{-52}$	$8,58 \cdot 10^{-40}$	$8,58 \cdot 10^{-32}$	$8,58 \cdot 10^{-12}$	1,00
450	$2,64 \cdot 10^{-48}$	$2,64 \cdot 10^{-36}$	$2,64 \cdot 10^{-28}$	$2,64 \cdot 10^{-8}$	1,00
500	$2,58 \cdot 10^{-45}$	$2,58 \cdot 10^{-33}$	$2,58 \cdot 10^{-25}$	$2,58 \cdot 10^{-5}$	1,00
550	$1,26 \cdot 10^{-42}$	$1,26 \cdot 10^{-30}$	$1,26 \cdot 10^{-22}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	1,00
600	$3,07 \cdot 10^{-40}$	$3,07 \cdot 10^{-28}$	$3,07 \cdot 10^{-20}$	1,00	1,00
650	$4,15 \cdot 10^{-38}$	$4,15 \cdot 10^{-26}$	$4,15 \cdot 10^{-18}$	1,00	1,00

Из анализа выше приведенных таблиц 2.2, 2.6 и 2.9 следует, что при повышении температуры и понижении $a_{[PbO]}$ активность растворенного кремния (алюминия, циркония) в расплаве свинца стремится к 1, следовательно, в таких условиях необходимую стойкость в теплоносителе материалов, макрокомпонентом которых является оксид кремния (оксид алюминия, оксид циркония), обеспечить становится проблематично.

Очевидно, возможны два пути поддержания коррозионной стойкости таких материалов в свинце. Первый - варьирование температурой: при ее понижении растворимость кремния (алюминия, циркония) в Pb падает. Второй - контроль и поддержание активности $[PbO]$ в расплаве свинца.

Если поддерживать $a_{[PbO]}$ в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10}$ до 1, то растворения керамики, содержащей оксид кремния, в свинце не произойдет во всем температурном интервале применения данного теплоносителя (350 - 650 °C). Если же $a_{[PbO]}$ поддерживать в интервале от $1 \cdot 10^{-20}$ до 1, то рассматриваемая керамика может применяться в свинце лишь до 600 °C.

Если поддерживать $a_{[PbO]}$ в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10}$ до 1, то растворения керамики, содержащей оксид алюминия или оксид циркония, в свинце не произойдет во всем температурном интервале применения данного теплоносителя (350 - 650 °C). Если же $a_{[PbO]}$ поддерживать в интервале от $1 \cdot 10^{-20}$ до 1, то рассматриваемая керамика может применяться в свинце лишь до 550 °C.

Так же заметим, что ни одна из трех керамик не пригодна к использованию в расплаве свинца при температурах 350 - 650 °C, если поддерживать в нем $a_{[PbO]}$ в диапазоне от $1 \cdot 10^{-30}$ до 1.

Тем не менее, можно сделать вывод, что оксиды алюминия, кремния и циркония в условиях описанных ниже экспериментов по изучению предельной растворимости кислорода в свинце (температура Pb - до 650 °C, $a_{[PbO]} = 10^{-6}$) являлись химически инертными, а значит, не искажали прецизионности исследования.

Такой же вывод вытекает из неприведенных здесь аналогичных термодинамических расчетов по химической стойкости оксидов алюминия, кремния и циркония в эвтектическом сплаве 44,5 % Pb – 55,5 % Bi.

Далее рассмотрим описание расчетно-экспериментального исследования растворимости кислорода в расплаве свинца (свинца-висмута) (для уточнения имеющихся различающихся данных).

Порядок проведения экспериментов по исследованию растворимости кислорода в расплаве свинца (свинца-висмута)

Подготовка расплава свинца (свинца-висмута) к проведению экспериментов проводилась с целью очистки исходного расплава от примесей компонентов конструкционных материалов (в частности, от Fe и Cr).

В реакционную емкость (рисунок 2.1) загружалось 4,5 кг металлического свинца (свинца-висмута). Открытую на воздухе емкость со свинцом (свинцом-висмутом) разогревали до его плавления. После 3 ч выдержки с поверхности расплава механическим путем снимали шлаки. Затем через 3 ч эту операцию повторяли. После этого отбирали пробу расплава для химико-спектрального анализа. Реакционную емкость накрывали крышкой, в которую герметично встроены элементы (1-3) и устройства ввода и вывода газа. При этом в расплав погружалась только термопара (2). Элемент (3) (соломка с тремя гранулами (сфероидами) PbO) на данном этапе отсутствовал. Датчик активности кислорода (4) находился в газовой полости РЕ. Отверстие в крышке, предназначенное для герметичного ввода элемента (3), заглушалось. Определение массы изъятых шлаков и пробы из расплава позволяло на каждом этапе эксперимента оценивать массу рафинированного свинца (свинца-висмута), с которым проводились испытания.

Заданные исходные условия проведения испытаний по определению предельной растворимости кислорода в расплаве свинца (свинца-висмута) представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 - Условия проведения испытаний по определению C_S кислорода в расплаве свинца (свинца-висмута)

№ эксперимента	Температура, °C	Масса* рафинированного расплава, кг	Масса 3 сфероидов, г	Начальный уровень* E, мВ
1	500	~4,2	~5,2	~500
2	600			
3	450			
4	400			
5	550			
6	650			

*Уточняется, соответственно, после подготовки расплава и «холостого» опыта.

Организация «холостого опыта»

«Холостой» опыт осуществлялся сразу после этапа подготовки расплава свинца (свинца-висмута) и/или перед непосредственным экспериментом по определению предельной растворимости кислорода в свинце (свинце-висмуте) при заданной температуре.

«Холостой» опыт реализовывался следующим образом. Осуществлялось вакуумирование установки. Далее расплав разогревали до заданной температуры, после чего медленно погружали ДАК в расплав свинца (свинца-висмута). Затем проводилась обработка расплава водородом в режиме циркуляции с расходом 2,4 нл/ч (40 мл/мин) и избыточным давлением 0,2 атм. Режим циркуляции водорода осуществлялся по линии «РЕ - газовый фильтр № 1 - расходомер газа - микрокомпрессор - влагомер №1 - осушитель - газовый фильтр № 2 - влагомер № 2 - РЕ». Циркуляция газа по указанному тракту позволяла иметь на входе в реакционную емкость постоянно сухой водород, а на выходе из нее - влажный водород. Достижение раскисления расплава до уровня $E \sim 500$ мВ (ЭДС, фиксируемая ДАК с электродом сравнения $Bi-Bi_2O_3$) - основная цель указанной обработки расплава. При стабилизации показаний датчика активности кислорода на требуемом уровне ЭДС и одновременной стабилизации показаний влагомера №1, определялся «фон» установки без оксида свинца при заданной температуре. При этом в ходе «холостого» опыта контролировались следующие параметры:

- время замера (τ), ч;
- температура расплава свинца (свинца-висмута) (T), °C;
- расход газа (G), мл/мин;
- влажность газа на выходе из РЕ (F_1) и входе в РЕ (F_2), р.р.т.;

- температуры газа в камере анализа двух влагомеров (T_{F1} и T_{F2}), °C;
- избыточное давление газа в установке (P), атм;
- ЭДС датчика термодинамической активности кислорода в расплаве свинца (свинца-висмута) (E), мВ.

Эксперимент по определению предельной растворимости кислорода в свинце (свинце-висмуте) при 500 °C

После завершения «холостого опыта» реакционную емкость с расплавом свинца (свинца-висмута) вакуумировали и заполняли аргоном (до избыточного давления - 0,2 атм). Затем быстро вводилось устройство ввода твердофазного реагента (соломка с тремя гранулами (сфероиды) PbO). После этого установка герметизировалась. В таблице 2.11 приведено задание для проведения этапа эксперимента при температуре свинца (свинца-висмута) 500 °C.

Этапы с другими температурами проводились аналогично.

Описание последовательности выполнения экспериментов

Окисление свинца (свинца-висмута) гранулами PbO

После достижения в расплаве свинца уровня ЭДС ~ 500 мВ установка вакуумировалась и заполнялась аргоном. Затем при избытке давления аргона (0,2 атм) в установку быстро вводили соломку с тремя гранулами (сфероиды) PbO, которую после герметизации реакционной емкости погружали в расплав свинца (свинца-висмута). Растворение гранул с заранее известной массой (см. таблицу 2.11) вели до достижения стабильного значения ЭДС при постоянной температуре расплава и циркуляции аргона.

После наблюдения более 10 ч одинаковых значений ЭДС ДАК и сопоставления с уровнем расчетных величин, соответствующих при 500 °C термодинамической активности кислорода в расплаве $a_{[O]} \sim 1$, гранулы без нарушения герметичности установки вынимали из расплава в шлюзовую камеру.

Затем осуществляли так называемый режим термоциклирования окисленного расплава с контролем значений ЭДС при изменении температуры расплава. Измерения показаний осуществлялись через каждые 10 мин. Завершив согласно задания процесс первого термоциклирования на уровне температуры расплава 500 °C, опускали гранулы PbO из газового объема РЕ в расплав и поднимали его температуру на $\approx 25 - 30$ °C.

Таблица 2.11 - Эксперименты по определению предельной растворимости кислорода в свинце (свинце-висмуте) при 500 °С

Операция	Условия осуществления	Контролируемые параметры
1. Окисление расплава до уровней E , соответствующих значениям $a_{[O]} \sim 1$.	1) Запуск циркуляции аргона. 2) Достижение уровня $E = \text{const}$ в течение 10 ч. 3) Выемка гранул (сфероидов) PbO в шлюзовую камеру. 4) Термоциклирование окисленного расплава в диапазоне температур 400 - 670 °С с конечным выходом на 500 °С. 5) Повторное погружение гранул PbO в расплав. 6) Подъем температуры в РЕ до 525 - 530 °С. 7) Выемка гранул PbO в шлюзовую камеру. 8) Термоциклирование расплава в диапазоне температур 450 - 530 °С с конечным выходом на 500 °С.	- τ , ч; - T , °С; - G , мл/мин; - F_1 и F_2 , р.р.м.; - T_{F1} и T_{F2} , °С; - избыточное P , атм; - E , мВ.
2. Повторное раскисление расплава при 500 °С до $E \sim 500$ мВ	1) Изъятие гранул PbO из установки. 2) Замена аргона на водород. 3) Водородное восстановление (очистка) свинца (свинца-висмута) по схеме «холостого» опыта в режиме циркуляции H_2 с расходом 40 мл/мин и при избыточном давлении в 0,2 атм.	- τ , ч; - T , °С; - G , мл/мин; - F_1 и F_2 , р.р.м.; - T_{F1} и T_{F2} , °С; - избыточное P , атм; - E , мВ.

После чего гранулы вынимали обратно в шлюзовую камеру и продолжали термоциклирование расплава согласно заданию. Завершив этот процесс на 500 °С, еще раз сверяли положение реальных кривых $E = f(T)$ с расчетными диаграммами, имеющимися для системы $Pb-O$ (см. рис. 1.11 Главы 1) или для системы $Pb-Bi-O$ (см. рис. 1.12 Главы 1).

Убедившись в достижении экспериментальной величиной уровня ЭДС, соответствующего при 500 °С термодинамической активности кислорода в расплаве $a_{[O]} \sim 1$, производили изъятие гранул PbO из установки.

Раскисление водородом расплава свинца (свинца-висмута)

Установка вакуумировалась и заполнялась водородом до избыточного давления в 0,2 атм.

Затем проводилась обработка расплава водородом в режиме циркуляции с расходом 2,4 нл/ч (40 мл/мин) при избыточном давлении 0,2 атм. Режим циркуляции водорода осуществлялся по линии «РЕ - газовый фильтр №1 - расходомер газа - микрокомпрессор - влагомер №1 - осушитель - газовый фильтр № 2 - влагомер №2 - РЕ». Циркуляция газа по указанному тракту позволяла иметь на входе в реакционную емкость постоянно сухой водород, а на выходе из нее - влажный водород. Достижение раскисления расплава до уровня ЭДС ~ 500 мВ (ЭДС,

фиксируемая ДАК) - основная цель указанной обработки расплава. При стабилизации показаний датчика активности кислорода на требуемом уровне ЭДС и одновременной стабилизации показаний влагомера №1 циркуляция прекращалась. Далее установка вакуумировалась, заполнялась аргоном. Производилась замена засыпки осушителя. На этом заканчивался этап эксперимента при температуре 500 °С.

Для температур 400, 450, 550, 600, 650 °С испытания проводились аналогично (см. задание табл. 2.10). Следует отметить, что при проведении термоциклирования не допускалось понижение температуры ниже 330 °С.

2.1.2 Методика обработки результатов экспериментов

Расчет предельной растворимости кислорода в свинце (свинце-висмуте) (C_{os}) производился по формуле:

$$C_{os} = \frac{m'(O_2)^\Sigma}{m(\text{расплава})} \cdot 100, \% \quad (2.29)$$

где: $m'(O_2)^\Sigma$ - суммарная масса (г) растворенного кислорода, вышедшего из расплава свинца (свинца-висмута) в составе водяного пара, в ходе раскисления расплава водородом с уровня E близкого к $a_{[O]}=1$ (это начальное условие определялось экспериментально и с учетом имеющихся расчетных $E - T$ диаграмм для свинца (свинца-висмута)) до уровня $E \sim 500$ мВ; $m(\text{расплава})$ - масса расплава свинца (свинца-висмута), г.

Определение величины $m'(O_2)^\Sigma$, относящейся ко всему времени указанного процесса раскисления расплава, осуществляется суммированием дискретных масс кислорода $m^{\Delta\tau^n}(O_2)$, выделяющихся из расплава за соответствующие интервалы времени $\Delta\tau^n = \tau^n - \tau^{n-1}$. Каждая из дискретных масс выделившегося из расплава кислорода находится по следующей зависимости:

$$m^{\Delta\tau^n}(O_2) = \left[\frac{\Delta\tau^n \cdot 60 \cdot 1,2}{10^3} \cdot \frac{(F^{\tau^n} - F_{фон}^T) \cdot G^{\tau^n} + (F^{\tau^{n-1}} - F_{фон}^T) \cdot G^{\tau^{n-1}}}{2} + (F^{\tau^n} - F^{\tau^{n-1}}) \cdot V_{уст} \right] \cdot \frac{16 \cdot P(абс)}{10^6 \cdot 22,4}, \quad (2.30)$$

где: F - показания влагомера в момент времени τ , р.р.м.; $F_{фон}^T$ - фон установки (постоянная величина) при температуре T , установленный в ходе «холостых» опытов, р.р.м.; G - расход газа через влагомер (реакционную емкость) в момент времени τ , мл/мин.

2.1.3 Результаты экспериментов

Растворение гранул PbO в предварительно сильно раскисленном расплаве свинца (свинца-висмута) (показания ЭДС ДАК (E) ~500 мВ) позволяло достигать насыщения расплава по кислороду ($a_{[O]} \sim 1$). Это заключение основано на:

- рассмотрении первоначального падения экспериментальных значений $E = f(\tau)$ и более чем 10 ч их стабилизации на уровне 120 мВ для свинца (80 мВ для свинца-висмута);
- анализе хода экспериментальных E-T кривых в системе Pb-O (системе Pb-Bi-O), полученных в ходе операций по термоциклированию окисленного расплава, и сопоставлении их с принятыми в настоящее время расчетными E-T – диаграммами (см. рисунки 1.11 и 1.12 Главы 1);
- наблюдаемом отсутствии снижения экспериментальных значений ЭДС ДАК при всех температурах, несмотря на повторный ввод гранул PbO в уже окисленный расплав при несколько более высокой температуре;
- учете реальной погрешности имевшегося ДАК с электродом сравнения Bi-Bi₂O₃.

В результате обработки экспериментальных данных по определению предельной растворимости кислорода в свинце автором с сотрудниками получена следующая зависимость логарифма концентрации насыщения кислорода в свинце от температуры [62, 64, 115 – 117]:

$$\lg C_{Os} = 3,438 - \frac{5240}{T}, \quad (2.31)$$

где: T - температура, К; размерность C_{Os} - % мас.

В таблице 2.12 представлены данные разных авторов, в том числе и автора настоящей диссертационной работы, по растворимости кислорода в жидком свинце в виде констант температурных зависимостей логарифма концентрации насыщения кислорода в свинце для интервала температур 350 - 600 °С:

$$\lg C_{Os} (\% \text{мас.}) = A - \frac{B}{T} \quad (2.32)$$

где: A и B - константы; T - температура, К.

Для наглядности вышеуказанные температурные зависимости логарифма концентрации насыщения кислорода в свинце построены на одной диаграмме (рисунок 2.3). Из рассмотрения этой диаграммы можно заключить, что значения предельной растворимости кислорода в расплаве свинца, полученные автором с сотрудниками в ходе рассмотренного исследования, хорошо согласуются с результатами других ученых.

Таблица 2.12 - Коэффициенты уравнения (2.32), полученные разными авторами для расплава свинца

№	Авторы, год	T, °C	A	B
1	Rodigina, 1961	300-400	3,1	4900
2	Alcock, 1964	510-700	3,42	5240
3	Isecke, 1977	900-1100	3,38	5182
4	Орлов, Мартынов, 1999	400-700	3,2	5000
5	Асхадуллин, Гулевский и др., 2001	400-650	3,438	5240
6	Ganesan, 2006	540-740	3,21	5100

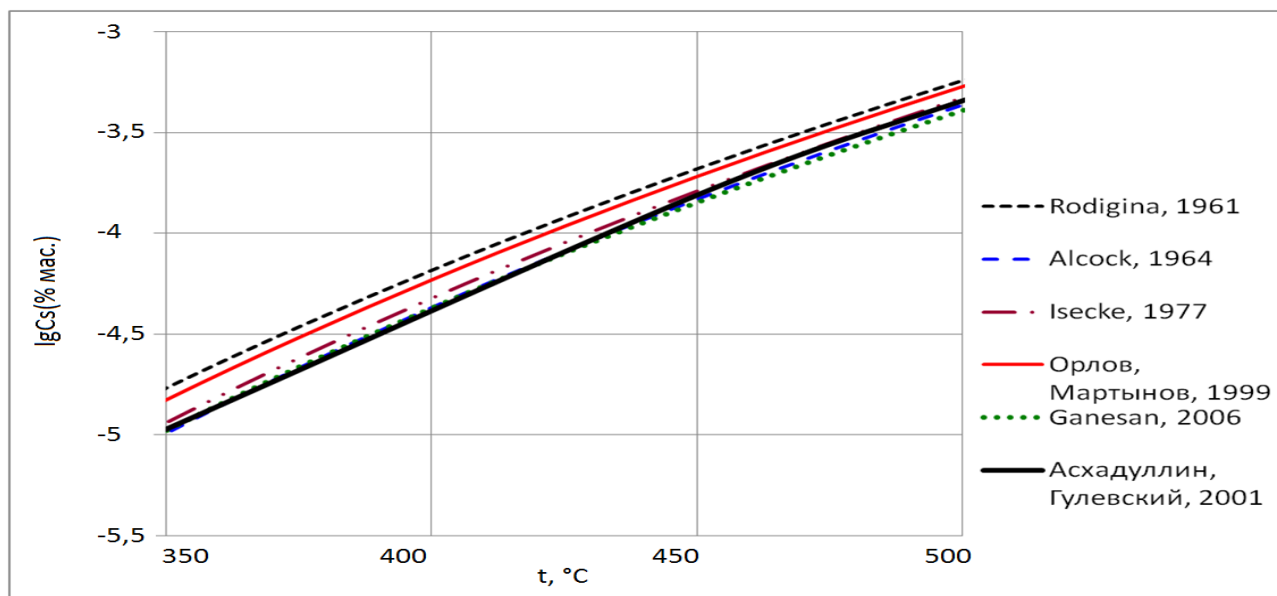


Рисунок 2.3 - Данные по растворимости кислорода в расплаве свинца, полученные разными авторами

Аналогичные экспериментальные исследования были выполнены и для определения растворимости кислорода в расплаве свинец-висмут. Полученная автором настоящей диссертации совместно с сотрудниками [115] на основе собственных экспериментальных данных температурная зависимость растворимости кислорода в свинце-висмуте практически совпала с выражением, ранее установленным в ГНЦ РФ - ФЭИ [29]:

$$\lg C_{Os} = 1,18 - \frac{3400}{T}. \quad (2.33)$$

В таблице 2.13 приведены коэффициенты A и B уравнения (2.32), полученные разными авторами для расплава свинец-висмут. Установленные ими температурные зависимости

логарифма концентрации кислорода в эвтектике 44,5 % Pb - 55,5 % Bi представлены на рисунке 2.4.

Таблица 2.13 - Коэффициенты уравнения (2.32), полученные различными авторами для расплава свинец-висмут

№	Авторы, год	$T, ^\circ C$	A	B
1	Орлов, Мартынов, 1998	400-700	1,2	3400
2	Асхадуллин, Гулевский и др., 2001	400-600	1,18	3400
3	Ghetta, 2004	300-500	3,27	4852
4	Müller, 2003	200-600	2,52	4803
5	Courouau, 2004	350-500	3,34	4962
6	Ganesan, 2006	540-740	2,42	4287

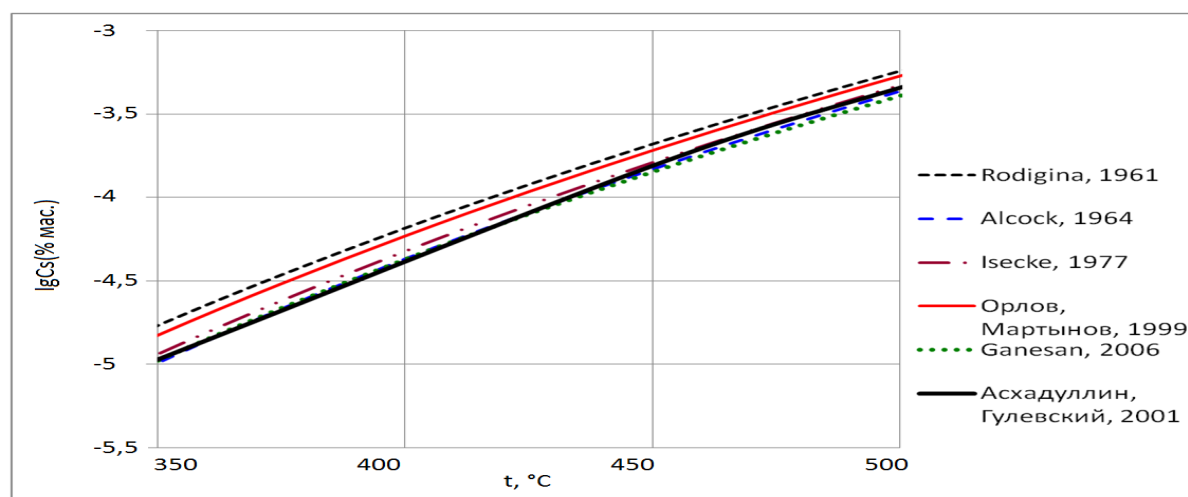


Рисунок 2.4 - Данные по растворимости кислорода в расплаве свинца-висмута, полученные разными авторами

2.2 Анализ процессов окисления поверхности («зеркала») свинцового (свинцово-висмутового) теплоносителя воздухом и растворения образующейся пленки PbO в условиях реальных стендов

Применительно к использованию свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей изучение процессов их окисления представляет не только научный, но и практический интерес, поскольку отражает реальные условия эксплуатации контуров, включая различные нештатные

ситуации, к которым относятся аварийные разгерметизации первого контура или поступление воздуха в первый контур при ремонтных работах.

К настоящему времени выполнены экспериментальные работы, позволяющие выполнить численные оценки скорости окисления свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей. Окисление расплавов свинца и свинца-висмута после периода начального, относительно быстрого закрытия поверхности оксидной пленкой, которое в кинетических экспериментах не определяется, протекает в диффузионной стадии и лимитируется диффузией кислорода.

На рисунках 2.5 и 2.6 приведены зависимости привеса образцов свинца-висмута и свинца от времени при окислении расплавов данных металлов на воздухе. Зависимости построены по данным работы.

Приведенные экспериментальные данные могут быть аппроксимированы полиномом второй степени с доверительной вероятностью не ниже 0,98. На основании представленных данных были выполнены сравнительные оценки скоростей окисления поверхности ТЖМТ в «горячей» части реакторных установок «СВБР-100» и «БРЕСТ-ОД-300».

Площадь поверхности зеркала расплава свинца-висмута в проекте РУ «СВБР-100» - $S_{\text{общ}} = 10 \text{ м}^2$, из них $S_1 = 3 \text{ м}^2$ находится при температуре 400 °C и $S_2 = 7 \text{ м}^2$ при температуре 340 °C .

Площадь поверхности зеркала расплава свинца в проекте РУ «БРЕСТ-ОД-300» - $S_{\text{общ}} = 125 \text{ м}^2$, из них $S_1 = 50 \text{ м}^2$ находится при температуре 500 °C и $S_2 = 75 \text{ м}^2$ при температуре 420 °C .

Для анализа представляет интерес зеркало расплава свинца (свинца-висмута) с более высокой температурой, поскольку в этом случае скорость окисления поверхности раздела «ТЖМТ - защитный газ» в РУ выше.

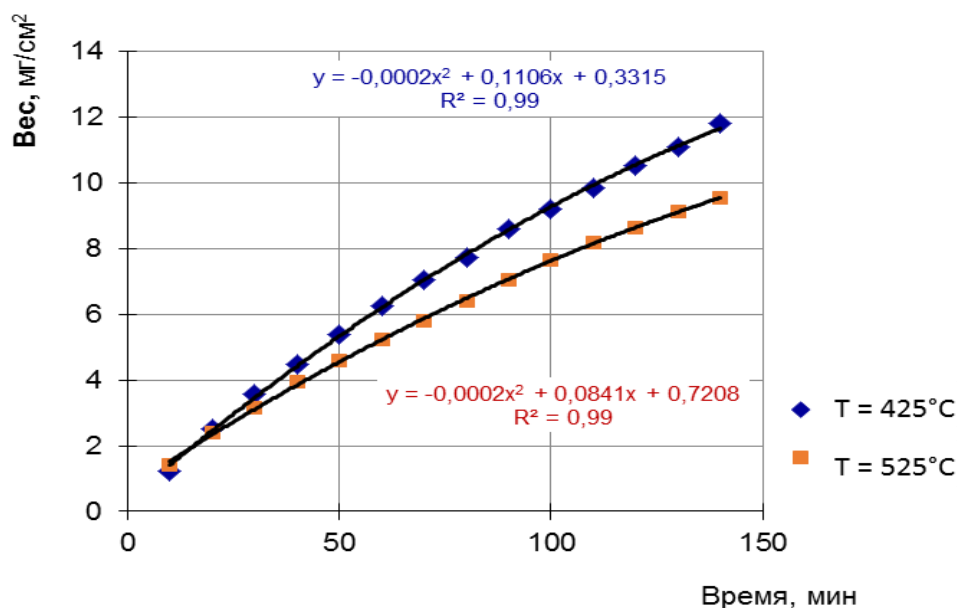


Рисунок 2.5 - Зависимость привеса образцов свинца-висмута от времени окисления на воздухе при температурах 425 и 525 °C

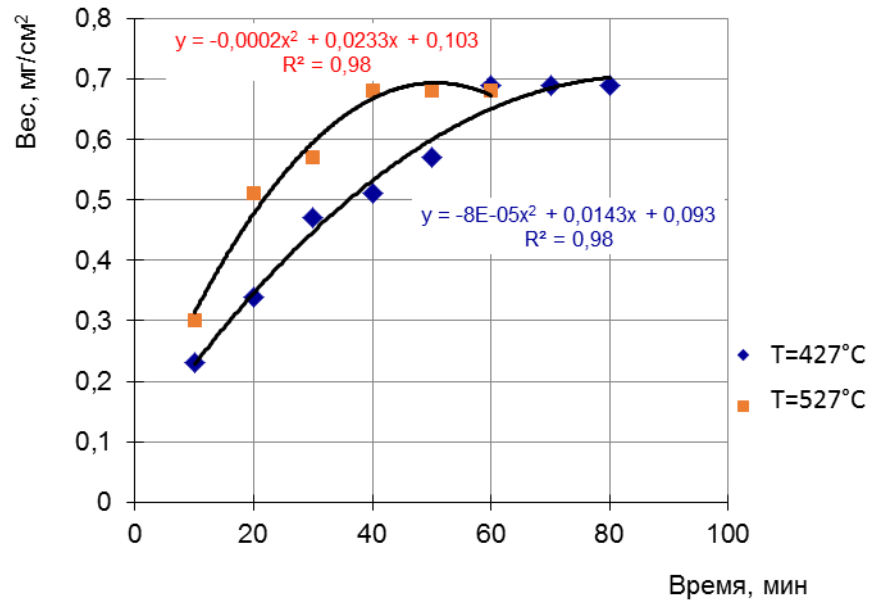


Рисунок 2.6 - Зависимость привеса образцов свинца от времени окисления на воздухе при температурах 427 и 527 °C

Скорость окисления расплавов на основании экспериментальных данных вычислялась по формуле:

$$W_{\text{окисл}} = \frac{dm_{\text{эксп}}}{d\tau} \cdot S, \quad (2.34)$$

где: $W_{\text{окисл}}$ - скорость реакции окисления поверхности расплава, г/ч; $\frac{dm_{\text{эксп}}}{d\tau}$ - удельная скорость окисления расплава (экспериментальные данные), г/(см²·ч); S - площадь поверхности окисления, см².

Если расплав свинца (свинца-висмута) будет раскислен ($a_{[\text{O}]} \ll 1$), то одновременно с процессом окисления поверхности будет происходить процесс растворения образующейся на поверхности расплава пленки из оксидов теплоносителя.

Для стадии растворения образующихся на поверхности расплава оксидов можно записать основной закон физического растворения твердого тела в виде [118, 119]:

$$W_p = K_p \cdot (1 - a_{[\text{O}]}) \cdot S_p, \quad (2.35)$$

где: W_p - скорость растворения оксидной пленки, г/ч; $a_{[\text{O}]}$ - термодинамическая активность кислорода в теплоносителе; S_p - граница (площадь) растворения, см²; K_p - коэффициент скорости растворения при условиях $a_{[\text{O}]} \ll 1$ и постоянного отвода кислорода от границы растворения, г/([O])/(см²·ч).

Как упоминалось ранее, связь термодинамической активности и концентрации кислорода определяется соотношением:

$$a_{[O]} = \frac{C_{[O]}}{C_{Os}},$$

где: $C_{[O]}$ - концентрация растворенного кислорода в расплаве, % мас.; C_{Os} - предельная растворимость кислорода в расплаве, % мас.

Для расчета коэффициента скорости растворения оксида свинца в расплавах свинца и свинца-висмута были получены эмпирические зависимости K_p от температуры [98, 117].

Исходные данные и результаты вычислений приведены в таблице 2.14.

Следует отметить, что эти оценки являются приблизительными и приводятся с целью продемонстрировать порядки величин скоростей окисления расплавов ТЖМТ кислородом и величин скоростей растворения в свинце и свинце-висмуте оксидных пленок, образовавшихся на поверхностях раздела «ТЖМТ - защитный газ с добавкой воздуха».

Таблица 2.14 - Исходные данные и результаты вычислений коэффициента скорости растворения оксида свинца в расплавах свинца и свинца-висмута

Параметр	Значение/зависимость	
	Расплав свинца	Расплав свинца-висмута
Исходные данные		
Температура, °С	540	400
Площадь поверхности, м ²	50	3
Коэффициент растворения оксида свинца, г/(см ² ·ч)	$K_p(T) = 10^{(-0,096 - 2489/T)}$	$K_p(T) = 10^{(-0,2 - 2590/T)}$
Растворимость кислорода в расплаве, % мас.	$C_{Os}(T) = 10^{(3,438 - 5240/T)}$	$C_{Os}(T) = 10^{(1,18 - 3400/T)}$
Концентрация кислорода в расплаве, % мас.	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Результаты вычислений		
Скорость окисления поверхности расплава, гО/ч	427,6	197,1
Удельная скорость окисления поверхности расплава, гО/(м ² ·ч)	8,56	65,7
Скорость растворения оксидной пленки, г[О]/ч	348,3	6,7

Мы видим, что для свинца-висмута удельная скорость окисления поверхности расплава при температуре 400 °С превышает удельную скорость окисления свинца при температуре 540

°С. Наблюдаемое различие можно объяснить следующим. Во-первых, как следует из графиков на рисунках 2.5 и 2.6, скорость окисления поверхности расплава свинца-висмута превышает скорость окисления поверхности свинца при сопоставимых температурах. Во-вторых, при температуре 540 °С в свинце происходит растворение образующегося оксида свинца значительно быстрее, чем этот процесс происходит в свинце-висмуте при температуре 400 °С.

2.3 Расчетно-экспериментальное исследование процесса растворения гранул оксида в расплаве свинца в статических условиях (в присутствии примеси железа)

Особое место в процессах массопереноса играют пограничные слои на разделе систем «твердое тело (конструкционная сталь, шлаковые отложения, дисперсно-распределенные частицы примесей, гранулы PbO) - теплоноситель». Протекающие в этих зонах физико-химические процессы определяют механизмы роста или диссоциации оксидных покрытий на сталях, поведение примесей, условия подпитки теплоносителя растворенным кислородом и т.д.

Помимо чисто научного интереса изучение данной системы имеет и важное практическое приложение. Это связано с решением задач технологии тяжелого теплоносителя:

1) обеспечение чистоты теплоносителя и поверхностей его циркуляционного контура для поддержания проектных теплогидравлических характеристик установки при длительных ресурсах работы;

2) предотвращение коррозии и эрозии конструкционных материалов при длительных ресурсах работы установки регулированием окислительного потенциала (ТДА кислорода).

Как отмечалось ранее, одним из основных методов, на основе которого может быть создана система регулирования ТДА примеси растворенного кислорода в ТЖМТ, является метод регулирования, при котором в качестве источника растворенного кислорода используется твердофазный оксид свинца (PbO). Техническая реализация твердофазного метода регулирования осуществляется с помощью специально разрабатываемых устройств - массообменных аппаратов, которые являются важной составной частью комплекса средств технологии тяжелого теплоносителя.

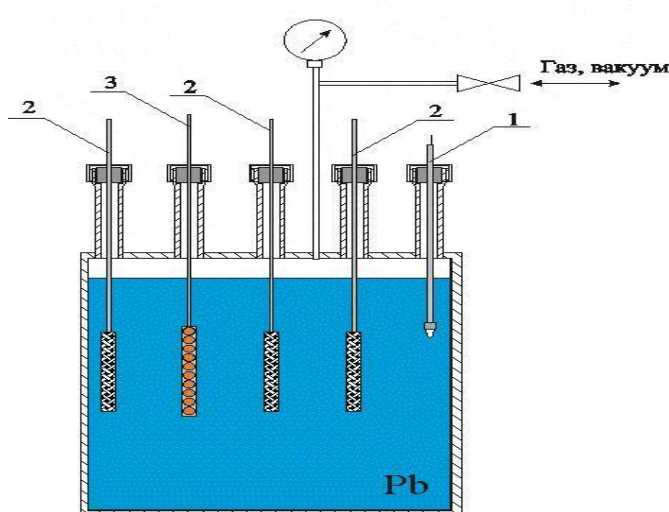
2.3.1 Методика исследования

Эксперименты проводились на установке, схематически представленной на рисунке 2.7.

В реакционную емкость с расплавом свинца помещался источник железа (три контейнера из стали 0X18H10T со стружкой из стали Ст.3), а в газовый объем РЕ помещался контейнер из стали 12X18H10T с гранулами (сфероидами) PbO. Температура свинца поддерживалась на

уровне $T \sim 620$ °С. Контроль ТДА кислорода осуществлялся с помощью двух датчиков активности кислорода.

Проведение экспериментов заключалось в погружении контейнера с PbO в расплав свинца при достижении активностью кислорода в свинце уровня, соответствующего значению ЭДС датчика ТДА ~ 480 мВ, и извлечении контейнера при снижении ЭДС до ~ 420 мВ. Замерялось время нахождения PbO в расплаве свинца и сравнивалось со временем первого погружения. Когда время последнего погружения значительно увеличивалось по сравнению со временем первого погружения, контейнер извлекался из РЕ. «Отработавшие» гранулы PbO заменялись на новые, после чего контейнер снова устанавливался в газовый объем РЕ и эксперименты продолжались.



1 - датчик активности кислорода; 2 - шток с контейнером - источником железа; 3 - шток с контейнером для гранул PbO.

Рисунок 2.7 - Схема экспериментальной статической установки для исследования кинетики растворения гранул PbO в расплаве свинца

В экспериментах использовались два вида гранул: спрессованные из порошка PbO под давлением 6 т/см^2 и отожженные на воздухе при $T \sim 750$ °С в течение ~ 1 ч после прессования при том же давлении.

Проведенные эксперименты включали в себя пять кампаний, в двух из которых использовались обычные спрессованные гранулы, а в остальных – отожженные. Методика проведения первой кампании отличалась от остальных.

В ней использовались неотожженные гранулы в количестве 20 шт. (самое большое количество по сравнению с остальными кампаниями), также в ней лимитировалось время погружения гранул (оно составляло 4 мин).

2.3.2 Анализ полученных результатов

Основной целью настоящих исследований являлось изучение процесса «отравления» оксидов свинца металлическими примесями, которые появляются в теплоносителе (в результате его взаимодействия с конструкционными сталями). В процессе работы важно было отработать методику исследований, получить устойчивый эффект отравления, доказать наличие взаимодействия с металлическими примесями (в основном с железом), оценить масштаб этого взаимодействия и кинетику процесса.

На рисунке 2.8 показаны результаты эксперимента по исследованию окисления расплава свинца в зависимости от общего времени нахождения оксидов в погруженном состоянии, где неравномерность процесса «отравления» оксидов проявляется достаточно заметно. На рисунке 2.8 по оси ординат отложены значения производной изменения ЭДС датчика контроля ТДА кислорода от времени в точке ($E = 450$ мВ), пронормированной на ее значение при первом погружении ($dE/d\tau$).

Аналогичная зависимость от количества погружений гранул PbO для этого же эксперимента приведена на рисунке 2.9.

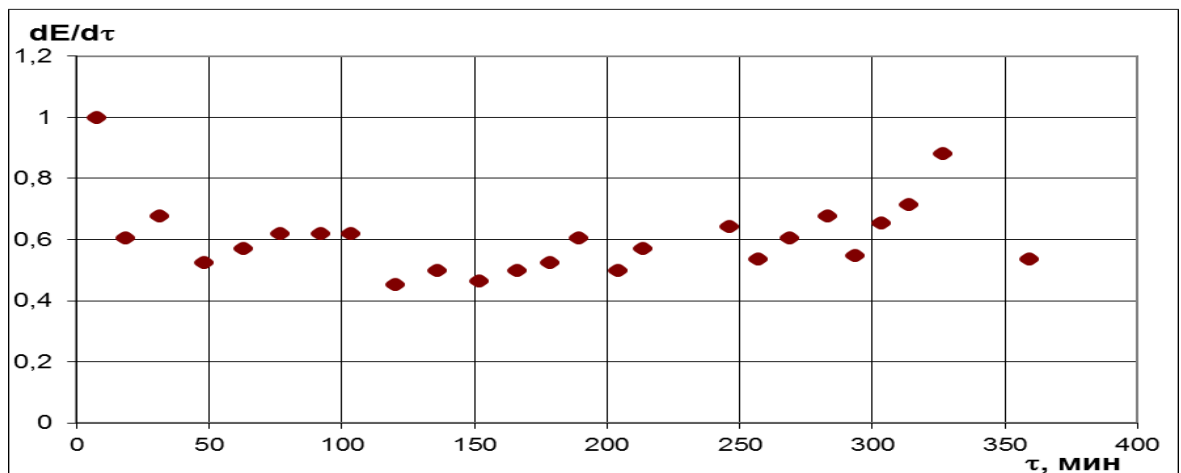


Рисунок 2.8 - Зависимость темпа окисления расплава свинца от времени экспозиции гранул PbO

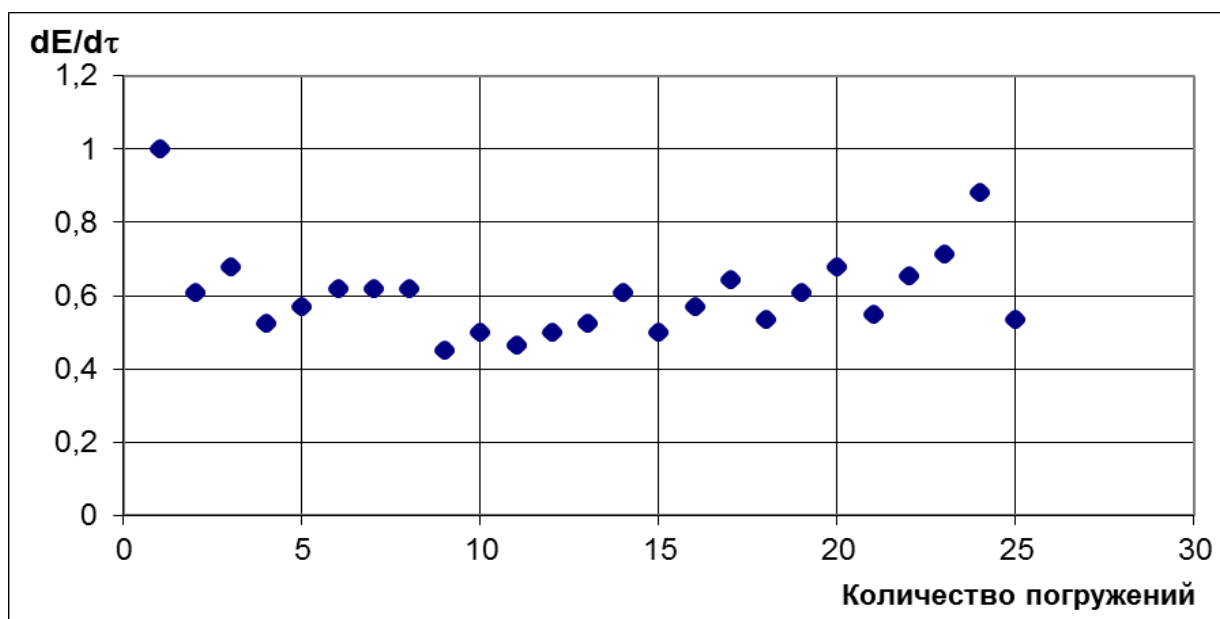


Рисунок 2.9 - Зависимость темпа окисления расплава свинца от количества погружений сфероидов PbO

В ряде случаев наблюдалось относительно плавное снижение окислительного воздействия гранул PbO на свинец. Характерный пример такого снижения приведен на рисунке 2.10.

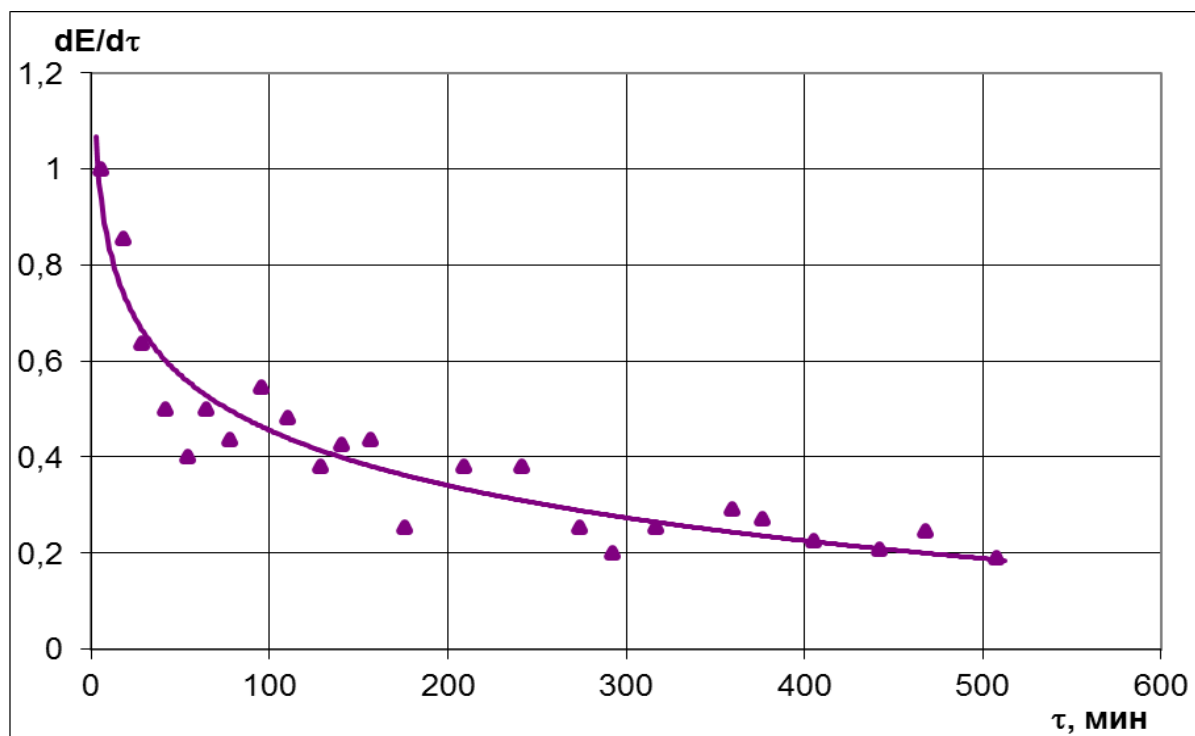


Рисунок 2.10 - Изменение темпа окисления расплава свинца от времени экспозиции гранул PbO

В целом характер затухания темпа окислительного воздействия гранул PbO на теплоноситель по мере их «отравления» близок к логарифмическому. Для снижения начальной производительности гранул по растворенному кислороду в 4 - 5 раз требовалось $\sim 150 - 300$ мин их нахождения в раскисленном расплаве или $\sim 9 - 17$ погружений в указанную среду.

Следует отметить, что время нахождения гранул PbO в расплаве свинца (впрочем, как и количество погружений) не является однозначной характеристикой кинетики «отравления» оксидов. По-видимому, наиболее интенсивно данный процесс протекает в начальный момент после погружения оксидов в расплав. Затем, по мере растворения оксида и постепенного увеличения ТДА кислорода сначала вблизи от оксида и позднее в более отдаленных точках объема расплава процесс «отравления» должен ослабевать или вообще прекращаться. Поскольку в проведенных экспериментах всегда конечным результатом являлось (пусть и более медленное) повышение активности кислорода, то можно констатировать, что полного отравления оксидов не происходило.

Внешний осмотр сфероидов после экспериментальных кампаний подтвердил данный вывод (рисунок 2.11). Действительно на поверхности оксидов наблюдались темные участки и более светлые. В некоторых случаях были видны небольшие язвенные углубления, в которых отсутствовал характерный черный налет, рентгенографически идентифицируемый как Fe_3O_4 . В ряде случаев на одном и том же образце в различных участках обнаруживались фазы Fe_3O_4 или $PbO \cdot 2Fe_2O_3$. Последние прямо указывают на химическое взаимодействие оксида свинца с примесью железа.



Рисунок 2.11 - Внешний вид гранул PbO после окончания одной из кампаний (кампания №4)

Анализ данных химико-спектрального определения содержания примеси железа в гранулах PbO показал следующее:

- все исследованные гранулы после пребывания в раскисленном расплаве свинца в поверхностных слоях имели избыточное (по сравнению с исходными образцами) содержание примеси железа. Превышение составляло 3 - 4 порядка;
- повышенное содержание железа наблюдалось в поверхностном слое оксида, глубина которого составляла в различных экспериментах от 0,05 мм до ~ 1 мм;
- концентрация железа в грануле (сфероиде) оксида свинца закономерно возрастала по мере приближения к внешней границе сфероида, достигая максимальных значений (в некоторых случаях до ~ 8 % мас.). Скорость растворения обогащенного железом поверхностного слоя гранул PbO в азотной кислоте оказалась существенно ниже, чем скорость растворения последующих более бедных по содержанию железа слоев;
- минимальное общее содержание железа в сфероидах PbO получено в ходе первой кампании, когда были созданы наименее благоприятные условия для «отравления» оксидов (самое большое количество погружаемых гранул - 20 шт. и минимальное количество погружений).

В целом полученные данные коррелируют с поведением параметра ТДА кислорода, характеризовавшего в проводимых экспериментах состояние поверхностных слоев оксидов как источников растворенного кислорода.

В результате проведенной серии экспериментов по изучению взаимодействия раскисленного расплава свинца была отработана методика исследований, получен устойчивый эффект «отравления» гранул PbO.

Показано, что данный эффект связан с химическим взаимодействием примеси железа с поверхностным слоем оксида свинца. При этом глубина слоя взаимодействия составляет от ~ 0,05 до 1 мм в зависимости от времени и условий взаимодействия. Характерное время «отравления» гранул PbO, уменьшающее скорость их растворения в расплаве в ~ (4 - 5) раз, составляет ~ 150 - 300 мин или ~ 9 - 17 погружений оксидов в расплав с температурой $T \sim 620$ °C и уровнем ТДА кислорода, соответствующим показаниям ЭДС ДАК 480 - 460 мВ (*диапазон значений ЭДС ДАК специально указывается с больших значений, так как они соответствуют меньшим значениям содержаний или ТДА растворенного кислорода в ТЖМТ*).

Во избежание «отравления» гранул PbO примесями свинцового (свинцово-висмутового) теплоносителя в конструкциях массообменных аппаратов автор с сотрудниками рекомендовал реализовать так называемый «принцип обратной связи» [101, 102]. Он заключается в возврате 10 - 15 % окисленного теплоносителя после массообменного аппарата обратно в поток раскисленного расплава, входящего в это устройство. При этом на вход МА поступает уже окисленный до определенного уровня теплоноситель, в котором до взаимодействия с гранулами

PbO в объеме массообменного аппарата произведен перевод отравляющих примесей в химически пассивную оксидную форму.

2.4 Расчетно-экспериментальное исследование кинетики растворения гранул PbO в свинцовом теплоносителе в зависимости от температуры, количества слоев насыпного материала и скорости обтекания гранул

2.4.1 Методика исследования

Описание установки

Эксперименты по определению зависимости удельной скорости растворения гранул (сфероидов) PbO от температуры, скорости теплоносителя и количества слоев насыпного материала при ведущей роли автора проводились на стенде «СС-1», предназначенном для отработки вопросов по технологии свинцового теплоносителя, а именно для проведения исследования кинетики растворения сфероидов PbO в динамических условиях, обоснования способов поддержания заданного уровня термодинамической активности кислорода в расплаве свинца, испытаний датчиков активности кислорода, исследования процессов фильтрования и др.

Исследовательский стенд «СС-1» представляет собой изотермический циркуляционный контур, основные характеристики которого представлены в таблице 2.15. Жидкометаллическая и газо-вакуумная схемы данного контура представлены на рисунках 2.12 и 2.13, соответственно.

Таблица 2.15 - Основные характеристики свинцового стенда «СС-1»

Параметр	Значение
Масса свинца	~ 400 кг
Температура теплоносителя	370 - 550 ° С
Расход металла	до 1,0 м ³ /ч
Давление газа в контуре	до 2 атм (изб.).
Расход газа	до 300 нл/ч
Номинальная концентрация водорода в газовом контуре	до 30 % об.

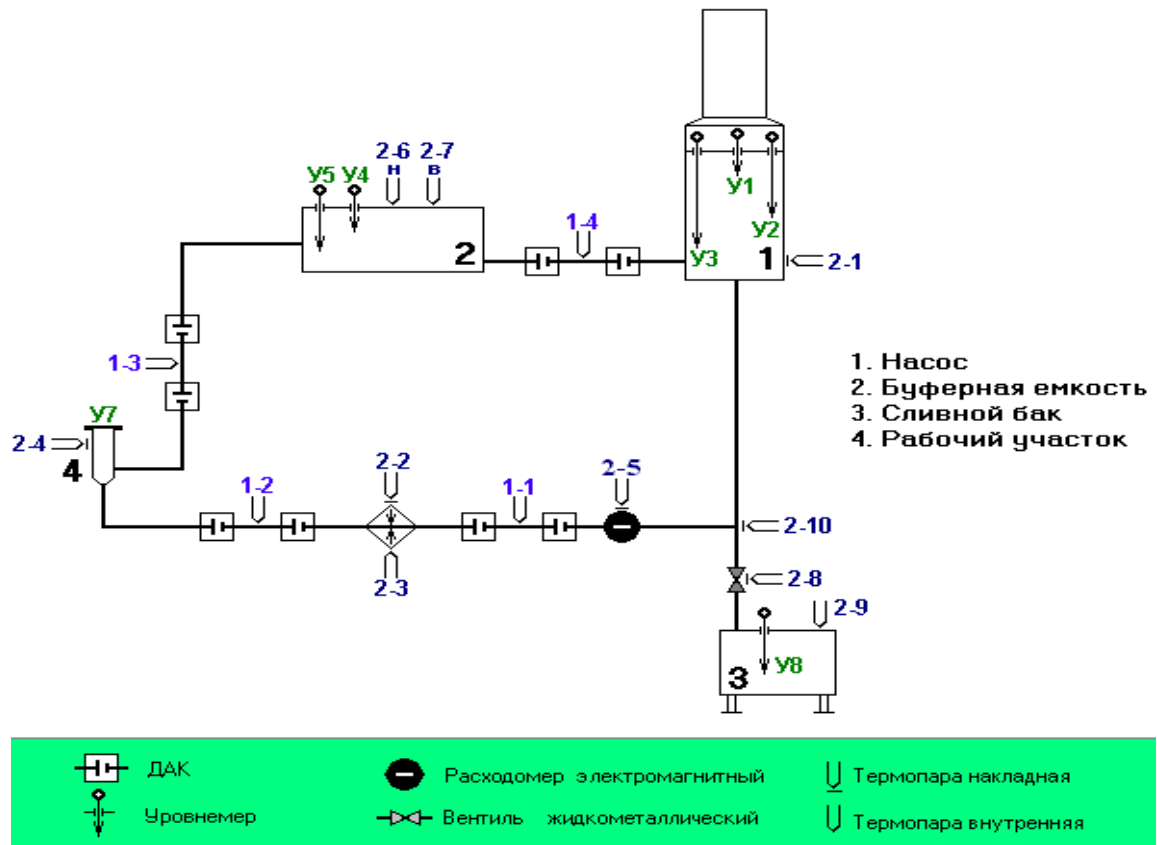


Рисунок 2.12 - Жидкометаллический контур стенда СС-1

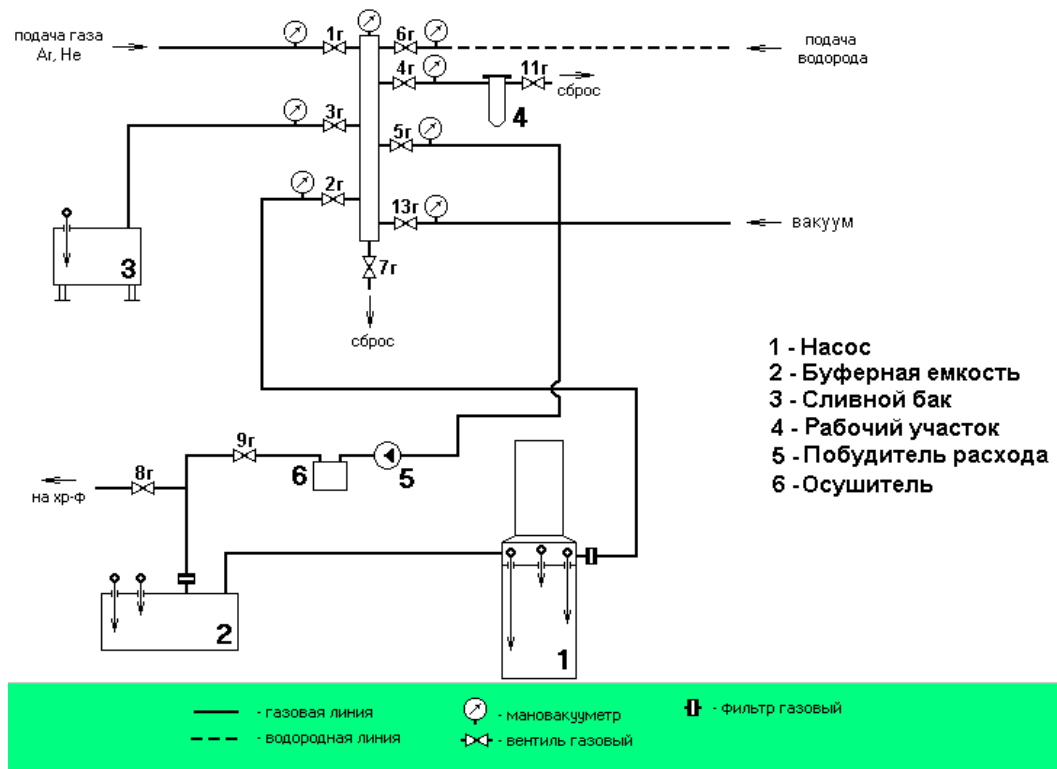


Рисунок 2.13 - Газо-вакуумная система стенда СС-1

Основными элементами стенда «СС-1» являются:

1. Насос. Центробежный тип, напор - 0,2 МПа, расход - до 1,0 м³/ч. Двигатель мощностью 1,7 кВт.
2. Буферная емкость (БЕ). Объем - 30 л. Снабжена диспергатором для подачи мелкодисперсной газовой фазы в расплав. В конструкции предусмотрены два уровнемера.
3. Сливной бак. Объем - 58 л. Снабжен уровнемером для контроля количества передавливаемого свинца в контур.
4. Рабочий участок предназначен для проведения экспериментальных работ по технологии свинцового теплоносителя.

В специально подготовленное посадочное место в рабочем участке (рисунок 2.13, поз. 4) помещается цилиндрический выемной картридж, внешний вид и расположение которого представлено на рисунке 2.14.

Между сеток картриджа засыпаются сфероиды PbO (исходный диаметр каждого ~ 7,0 мм), сетки плотно зажимают насыпной материал, это позволяет судить о том, что изменение геометрических размеров сфероидов происходит за счет растворения PbO в потоке теплоносителя, а не из-за механического трения сфероидов о сетки и друг о друга. Расход теплоносителя через рабочий участок осуществляется с помощью центробежного насоса. Остановка насоса приводит к сливу жидкого металла в буферную емкость и бак насоса, что позволяет производить замену картриджа без слива жидкого металла в сливной бак. Контроль за ТДА кислорода в свинце на всех промежуточных участках циркуляционного контура производится при помощи спаренных ДАК. Профиль скоростей жидкого металла выравнивается на входной части рабочего участка и поток теплоносителя попадает на картридж по нормали к нижней сетке. Омывая сфероиды, свинец обогащается кислородом и попадает в буферную емкость, где в процессе водородного восстановления смесью Ag-H₂ отдает его. Кислород, связанный водородом в виде водяного пара, уносится из газового объема компрессором и попадает на осушитель, где конденсируется, а полученный конденсат сливается в кювету. Количество растворенного в свинце кислорода определяется при помощи хроматографа по изменению концентрации водорода в смеси Ag-H₂. Перед попаданием в компрессор и осушитель газ проходит очистку от свинцовой пыли на аэрозольном фильтре с материалом ФМСП-2. Буферная емкость и колпак насоса связаны между собой по газу, поэтому с целью более полного выравнивания между ними парциальных давлений Ag и H₂, а также исключения конденсации паров воды на охлаждаемом подшипнике подача газовой смеси производится в колпаке насоса, а ее вывод - в буферной емкости.

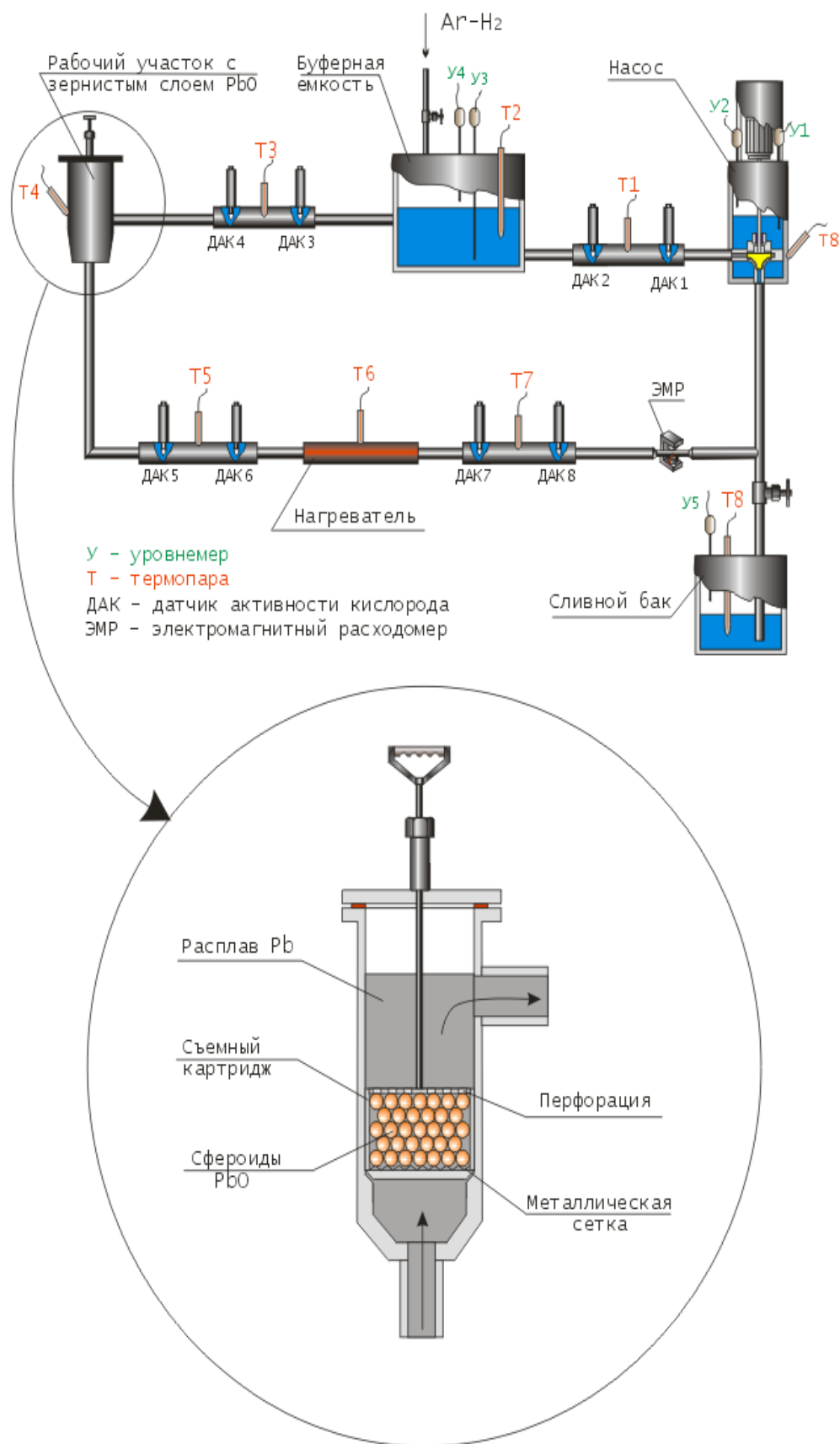


Рисунок 2.14 - Внешний вид и расположение выемного картриджа

Плановые эксперименты на стенде «СС-1» проводились по следующей схеме:

1). Подготовка к пуску и пуск стенда.

1.1). Проверялись контрольно-измерительные приборы, термодатчики, сигнализация уровнемеров и т.д.

1.2). Проверялось сопротивление изоляции двигателя насоса.

1.3). Сливной бак герметизировали, вакуумировали и заполняли Аг до 0,5 атм (изб.).

1.4). Включали обогрев сливного бака.

1.5). Подавали охлаждающую жидкость на фланец диспергатора, крышку насоса и подшипник насоса.

1.6). Вакуумировали контур и заполняли его аргоном до 0,2 атм (изб.).

1.7). Включали обогрев буферной емкости, сливной линии, бака насоса.

1.8). При достижении температуры вышеперечисленных узлов уровня не менее 350 °С включали обогрев линий контура.

1.9). На коллектор подавали Аг до уровня давления 2 атм (изб.).

1.10). Открывали жидкометаллический вентиль.

1.11). Из сливного бака расплав передавливали в контур, эта операция осуществлялась до срабатывания сигнализации уровнемера БЕ.

1.12). Жидкометаллический вентиль закрывали.

1.13). Контур заполняли аргоном до 1,5 атм (изб.).

1.14). При достижении значения температуры контура не менее 370 °С, с помощью частотного преобразователя запускали двигатель насоса.

2). Организация экспериментов по определению кинетических характеристик растворения слоя сфероидов PbO в расплаве Pb в условиях циркуляционного контура.

2.1). Эксперименты проводились на предварительно запассивированном контуре.

2.2). Перед снятием первой зачетной точки производили замер фона контура (то есть количества кислорода, потребляемого контуром за счет диффузионного выхода Fe и, в меньшей мере, Cr из конструкционных материалов).

2.3). Подготовка к эксперименту.

2.3.1). При остановленном насосе производили загрузку свежего картриджа со сфероидами PbO, но его не опускали в посадочное место, а держали выше возможного при циркуляции теплоносителя.

2.3.2). Газовые полости (за исключением бака насоса и буферной емкости) продували аргоном.

2.3.3). Запускали центробежный насос, выставляли расход, соответствующий заданной скорости теплоносителя через рабочий участок, с помощью накладных нагревателей выходили на заданные значения температуры.

2.3.4). В бак насоса и буферную емкость производили подачу Ar и H₂ для создания газовой смеси с заданными парциальными давлениями компонентов.

2.3.5). Включали газодувку и осушитель.

2.3.6). Расплав свинца раскисляли до заданного уровня ТДА кислорода (400 - 430 мВ).

2.4). Определение константы скорости растворения твердофазного PbO в свинце при заданной скорости и температуре теплоносителя.

2.4.1). Проводили хроматографический анализ газовой смеси в БЕ.

2.4.2). Картридж со сфероидами погружали под уровень расплава.

2.4.3). Осуществляя контроль за ТДА кислорода на выходе из БЕ и рабочего участка, при снижении ЭДС ДАК ниже 260 мВ картридж поднимали над уровнем теплоносителя и выполняли его фиксацию.

2.4.4). При достижении начального уровня раскисления свинца производился хроматографический анализ газа.

2.5). Далее выполнялось осуществление смены расхода и/или температуры теплоносителя, а также при необходимости смена картриджа и повторение операций по п. 2.4.

3). *Остановка стенда.*

3.1). Останавливали центробежный насос.

3.2). Металл сливали в сливной бак.

3.3). Отключали нагреватели контура.

3.4). Проводили ревизию ДАК, рабочего участка и т.д.

3.5). Стенд герметизировали, вакуумировали и заполняли аргоном до 0,2 атм (изб.).

Методика обработки экспериментальных данных

Масса кислорода, выделившаяся из расплава в виде водяного пара за промежуток времени $\Delta\tau^n$, равна:

$$m^{\Delta\tau^n}(O_2) = V_{H_2}^{ср\alphaб} \cdot \frac{16}{22,4}, \quad (2.36)$$

$$V_{H_2}^{ср\alphaб} = V_{H_2}^{изм} - V_{H_2}^{утеч}, \quad (2.37)$$

$$V_{H_2}^{изм} = V_{конт\alphaра}^{газ} \cdot (C_{H_2}^{\tau^{n-1}} \cdot P^{\tau^{n-1}} - C_{H_2}^{\tau^n} \cdot P^{\tau^n}), \quad (2.38)$$

$$V_{H_2}^{утеч} = V_{контур}^{газ} \cdot (C_{Ar}^{\tau^{n-1}} \cdot P^{\tau^{n-1}} - C_{Ar}^{\tau^n} \cdot P^{\tau^n}) \cdot \left(\frac{C_{H_2}^{\tau^n} + C_{H_2}^{\tau^{n-1}}}{C_{Ar}^{\tau^n} + C_{Ar}^{\tau^{n-1}}} \right), \quad (2.39)$$

где: $V_{H_2}^{сраб}$ - объем водорода, пошедший на образование воды, н.л.; $V_{H_2}^{изм}$ - общее изменение объема водорода, н.л.; $V_{H_2}^{утеч}$ - объем водорода, утекший из газового контура, н.л.; $V_{контур}^{газ}$ - объем газового контура, н.л.; $C_{H_2}^{\tau^{n-1}}$, $C_{H_2}^{\tau^n}$ - концентрация водорода в момент времени τ^{n-1} и τ^n , соответственно, в объемных долях; $C_{Ar}^{\tau^{n-1}}$, $C_{Ar}^{\tau^n}$ - концентрация аргона в момент времени τ^{n-1} и τ^n , соответственно, в объемных долях; $P^{\tau^{n-1}}$, P^{τ^n} - абсолютное давление в газовом объеме в момент времени τ^{n-1} и τ^n , соответственно, атм.

Коэффициент скорости растворения (или удельная скорость растворения) твердофазного PbO, имеющего сфероидную форму, определялся для каждого промежутка времени $\Delta\tau^n$:

$$Kp^{\Delta\tau^n} = m^{\Delta\tau^n}(O^\Sigma) / (\bar{S}^{\Delta\tau^n} \cdot \Delta\tau^n), \quad (2.40)$$

где $\bar{S}^{\Delta\tau^n}$ - средняя площадь сфероидов PbO в промежуток времени $\Delta\tau^n$, (см²), определяемая как

$$\bar{S}^{\Delta\tau^n} = \frac{S^{\tau^{n-1}} + S^{\tau^n}}{2}. \quad (2.41)$$

Пересчет площади проводился из учета $m^{\Delta\tau^n}(O^\Sigma)$ через каждый промежуток времени $\Delta\tau^n$ при допущении, что сфероиды растворяются одинаково, а их форма не изменяется. Формула пересчета:

$$S^{\tau^n} = \left(\frac{m^{\tau^n}(PbO) \cdot 3}{p \cdot 8,7 \cdot 4 \cdot 3,14} \right)^{2/3} \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot p, \quad (2.42)$$

где: $m^{\tau^n}(PbO)$ - масса оксида в момент времени τ^n , г; p - количество сфероидов PbO.

$$m^{\tau^n}(PbO) = m^{\tau^{n-1}}(PbO) - (m^{\Delta\tau^n}(O^\Sigma) / 16 \cdot 207 + m^{\Delta\tau^n}(O^\Sigma)). \quad (2.43)$$

Истинная скорость теплоносителя в области обтекания сфероидов PbO рассчитывалась по формуле:

$$w = G_{об} / (S_{кар} \cdot \varepsilon), \quad (2.44)$$

где: $G_{об}$ - объемный расход свинца, определяемый по показаниям расходомера; $S_{кар}$ - площадь внутреннего сечения пустого картриджа; ε - пористость (для сферических частиц принимается равной 0,4).

2.4.2 Анализ полученных результатов

Эксперименты проводились в диапазоне температур 400 - 550 °С при скоростях теплоносителя 0,07 - 0,25 м/с. В рабочий участок вводились картриджи, содержащие 1, 4 и 8 слоев сфероидной засыпки PbO.

Результаты первого этапа обработки экспериментальных данных представлены в таблице 2.16 и на рисунке 2.15 [98, 99].

Таблица 2.16 - Удельная скорость растворения сфероидов оксида свинца (K_p , г/О/((см²·ч)) в зависимости от температуры, количества слоев (высоты) насыпного материала и скорости обтекания сфероидов

Скорость теплоносителя, м/с	Число слоев сфероидов PbO	Температура, °С			
		400	450	500	550
0,07	1	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	-
	4	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	-
	8	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
0,13	1	-	-	-	-
	4	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	-
	8	-	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$
0,18	1	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	-
	4	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	-
	8	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
0,25	1	-	-	-	-
	4	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	-
	8	-	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$

Из представленных иллюстративных данных следует, что максимальная удельная скорость растворения сфероидов PbO соответствует условиям работы их монослоя. С увеличением количества слоев сфероидов до четырех уровень значений K_p (относительно условий для растворения монослоя) уменьшается, а далее с увеличением числа слоев до восьми достигаемые значения удельной скорости растворения практически не изменяются.

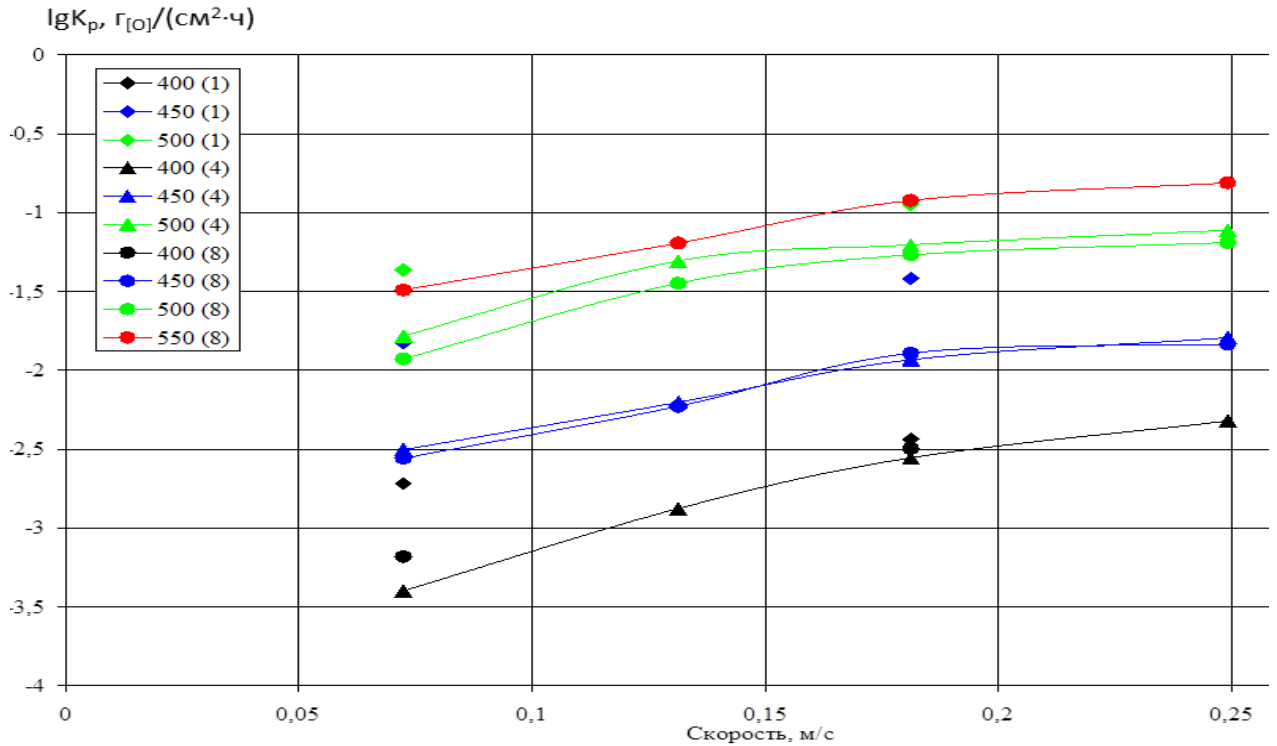


Рисунок 2.15 - Удельная скорость растворения сфероидов оксида свинца ($K_p, \Gamma_{[O]}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$) в зависимости от температуры, количества слоев (высоты) насыпного материала и скорости обтекания сфероидов

Это объясняется, по-видимому, следующими объективными причинами. Во-первых, при переходе от монослоя к большему числу слоев имеет место уменьшение площади растворения для большинства из сфероидов PbO. Это вызвано относительно возросшим числом точек соприкосновения их друг с другом. Во-вторых, толщина диффузионного пограничного подслоя в местах соприкосновения сфероидов выше и, следовательно, рост числа точек соприкосновения вызывает увеличение диффузионного барьера для отвода кислорода с поверхности частиц PbO. Наконец, в-третьих, при дальнейшем увеличении количества слоев на крайние сфероиды поступает уже относительно окисленный расплав.

Судя по экспериментальным данным, значения K_p для растворения четырех и восьми слоев сфероидов PbO близки, поэтому следует остановиться на обобщении данных, полученных при исследовании кинетики растворения восьмислойного варианта. По мнению автора, именно эти данные реально отражают работу многослойных стационарных сфероидных засыпок оксида свинца в массообменных аппаратах.

Кинетические характеристики растворения стационарной засыпки оксида свинца в жидком свинце могут быть представлены следующими зависимостями:

$$\lg K_p = a - b/T \quad (\text{при } w = \text{const}), \quad (2.45)$$

$$\lg K_p = c - e/w \text{ (при } T = \text{const}), \quad (2.46)$$

где: a, b, c, e - константы; T - абсолютная температура, К; w - скорость теплоносителя, м/с.

Подставляя данные, представленные в таблице 2.16, в выше представленные зависимости (2.45, 2.46), можно получить следующие формулы:

$$\lg K_p = 6,21 - 6323/T \text{ (при } w = 0,07 \text{ м/с, } \Delta = \pm 0,04), \quad (2.47)$$

$$\lg K_p = 6,83 - 6518/T \text{ (при } w = 0,13 \text{ м/с, } \Delta = \pm 0,16), \quad (2.48)$$

$$\lg K_p = 6,37 - 5959/T \text{ (при } w = 0,18 \text{ м/с, } \Delta = \pm 0,07), \quad (2.49)$$

$$\lg K_p = 6,50 - 5977/T \text{ (при } w = 0,25 \text{ м/с, } \Delta = \pm 0,07), \quad (2.50)$$

$$\lg K_p = -2,08 - 0,08/w \text{ (при } T = 673 \text{ К, } \Delta = \pm 0,18), \quad (2.51)$$

$$\lg K_p = -1,56 - 0,07/w \text{ (при } T = 723 \text{ К, } \Delta = \pm 0,12), \quad (2.52)$$

$$\lg K_p = -0,88 - 0,07/w \text{ (при } T = 773 \text{ К, } \Delta = \pm 0,18), \quad (2.53)$$

$$\lg K_p = -0,58 - 0,07/w \text{ (при } T = 823 \text{ К, } \Delta = \pm 0,10), \quad (2.54)$$

где: Δ - максимальная абсолютная ошибка вычисления значений $\lg K_p$; $[K_p] = \text{г}_{\text{[O]}}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$.

Графически результаты по определению значений удельной скорости растворения гранул PbO в свинцовом теплоносителе в зависимости от скорости теплоносителя через зернистый слой и температуры представлены на рисунке 2.16.

Дальнейшее обобщение экспериментальных данных по кинетике растворения стационарной засыпки сферических элементов из оксида свинца с целью представления их в виде безразмерного критериального соотношения типа

$$Sh = A \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad (2.55)$$

(где: $Sh = \frac{\beta \cdot l}{D}$ - число Шервуда (иногда это число называют диффузионным числом

Нуссельта); $Re = \frac{w \cdot l}{\nu}$ - число Рейнольдса; $Sc = \frac{\nu}{D}$ - число Шмидта или диффузионный

Прандтль; w - скорость теплоносителя, м/с; β - коэффициент массоотдачи, м/с; $\{\beta = q/[\rho \cdot (C_{\text{O}_2} - C_{\text{[O]}}) \cdot S_p], \beta = K_p(1 - a_{\text{[O]}})/[\rho(C_{\text{O}_2} - C_{\text{[O]}})]\}$, q - поток кислорода, г/ч, $a_{\text{[O]}}$ - термодинамическая активность кислорода, ρ - плотность свинца, г/см³, $C_{\text{[O]}}$ и C_{O_2} - текущая концентрация и концентрация насыщения кислорода в свинце, в массовых долях от 1, S_p - поверхность растворения, см²; ν - кинематическая вязкость, м²/с; D - коэффициент молекулярной диффузии кислорода в свинце,

$\text{м}^2/\text{с}$; l - характерный размер, м , $l = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \cdot d_{\text{сф}}}{1 - \varepsilon}$; ε - пористость слоя сфероидов PbO (для слоя сферических частиц принимается равной 0,4); $d_{\text{сф}}$ - диаметр сфероида, м)
дает соотношение

$$\text{Sh} = 8,7 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Re}^{1,42} \cdot \text{Sc}^{0,83}. \quad (2.56)$$

Данное соотношение имеет относительную погрешность вычисления $\delta = 30 \%$ при $\text{Re} = (1000 - 5000)$, $\text{Sc} = (30 - 200)$, температуре свинца до 550°C , его скорости до 1 м/с и активности кислорода в свинце на входе в МА, соответствующей диапазону $a_{[\text{O}]} = n \cdot (10^{-5} - 10^{-2})$ [98, 99].

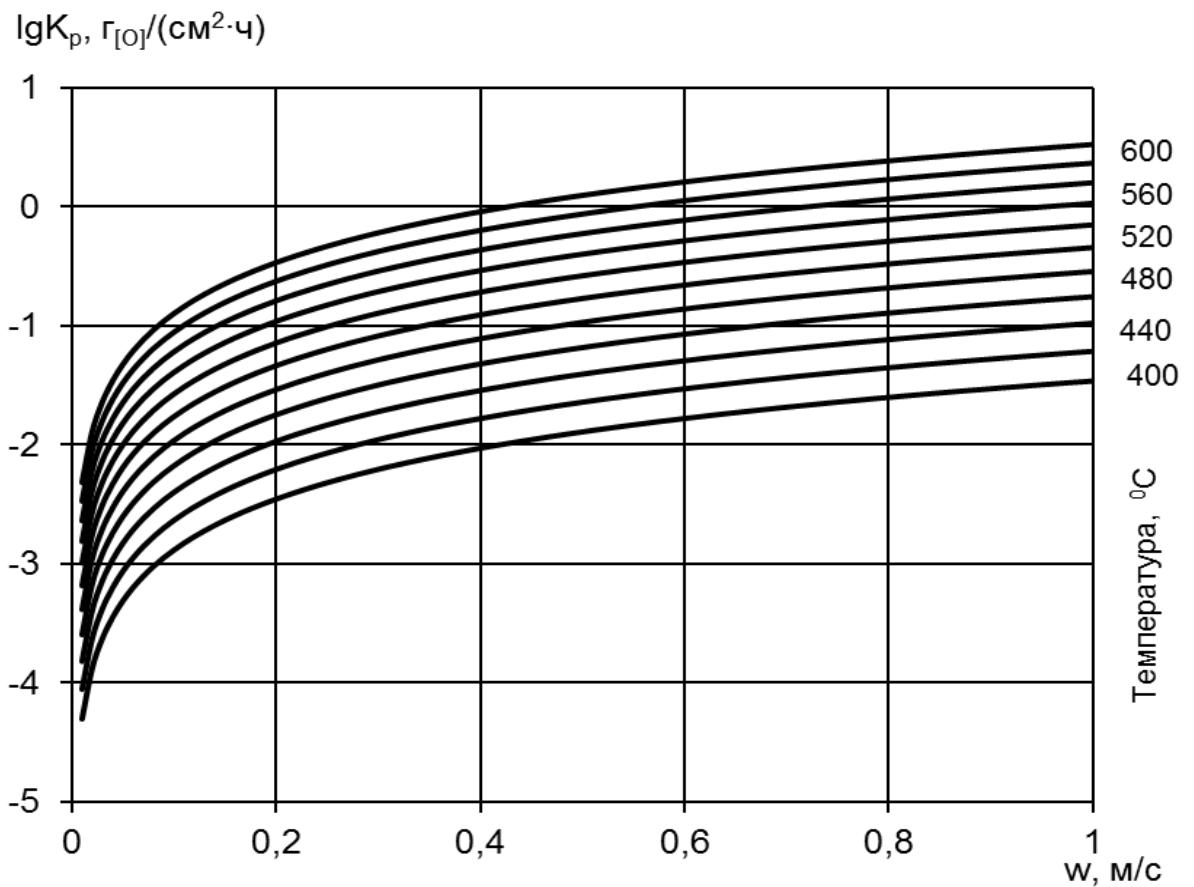


Рисунок 2.16 - Зависимость удельной скорости растворения гранул (сфероидов) PbO от температуры и скорости свинцового теплоносителя

Практический вид применения данного соотношения, например, для оценки потока кислорода с поверхности зернистого слоя сфероидов PbO массообменного аппарата, можно представить следующей формулой:

$$Kp = \frac{\text{Sh} \cdot D}{l} \cdot C_{\text{OS}} \cdot \rho \cdot 3600, \quad (2.57)$$

где: $[K_p] = \Gamma_{[O]} / (\text{см}^2_{<\text{PbO}> \cdot \text{ч})$, а концентрация насыщения кислорода в свинце определяется экспериментально установленной автором с сотрудниками зависимостью (см. раздел 2.1 настоящей работы):

$$C_{\text{OS}} = 10^{3,438-5240/T}, \% \text{ мас.}$$

Аналогичное исследование [98, 99] по определению коэффициентов выражения (2.55) применительно к свинцу-висмуту дает формулу

$$Sh = 3,8 \cdot 10^{-2} \cdot Re^{0,7} \cdot Sc^{0,67}. \quad (2.58)$$

2.5 Расчетно-экспериментальное определение гидравлических потерь при прохождении ТЖМТ через зернистый слой засыпки из гранул PbO

При разработке конструкций массообменных аппаратов является важным знание гидравлического сопротивления зернистого слоя оксида свинца в потоке ТЖМТ. Для его определения при ведущей роли автора были проведены следующие экспериментальные исследования.

2.5.1 Описание экспериментального участка

Для выполнения экспериментов был разработан и изготовлен специальный экспериментальный участок, принципиальная схема и внешний вид которого представлены на рисунках 2.17 и 2.18.

Экспериментальный участок содержал следующие основные элементы:

- реакционную емкость;
- бак-перепадомер;
- трубопроводы для подвода и отвода теплоносителя (свинец-висмут);
- трубопроводы для подачи и сброса газа;
- вентили для заполнения бака-перепадомера.

Реакционная емкость представляла из себя цилиндрический сосуд, выполненный из трубы $\varnothing 70 \times 3$ мм, внутри которой между двумя щелевыми решетками (расстояние между которыми - 700 мм) размещается засыпка из гранулированного оксида свинца массой 8,6 кг.

Расход теплоносителя через реакционную емкость контролировался с помощью электромагнитного расходомера, расположенного на трубопроводе подачи теплоносителя.

Регулирование расхода через реакционную емкость производилось вентилями стенда (В9, В12, В15).

Постоянная температура в реакционной емкости (420 °С) поддерживалась автоматически регулируемым нагревателем.

Бак-перепадомер представлял из себя цилиндрическую емкость (объемом ~ 5 л), заглушенную с обоих торцов и оснащенную двумя контактными подвижными сигнализаторами уровня, электронным датчиком давления, мановакууметром.

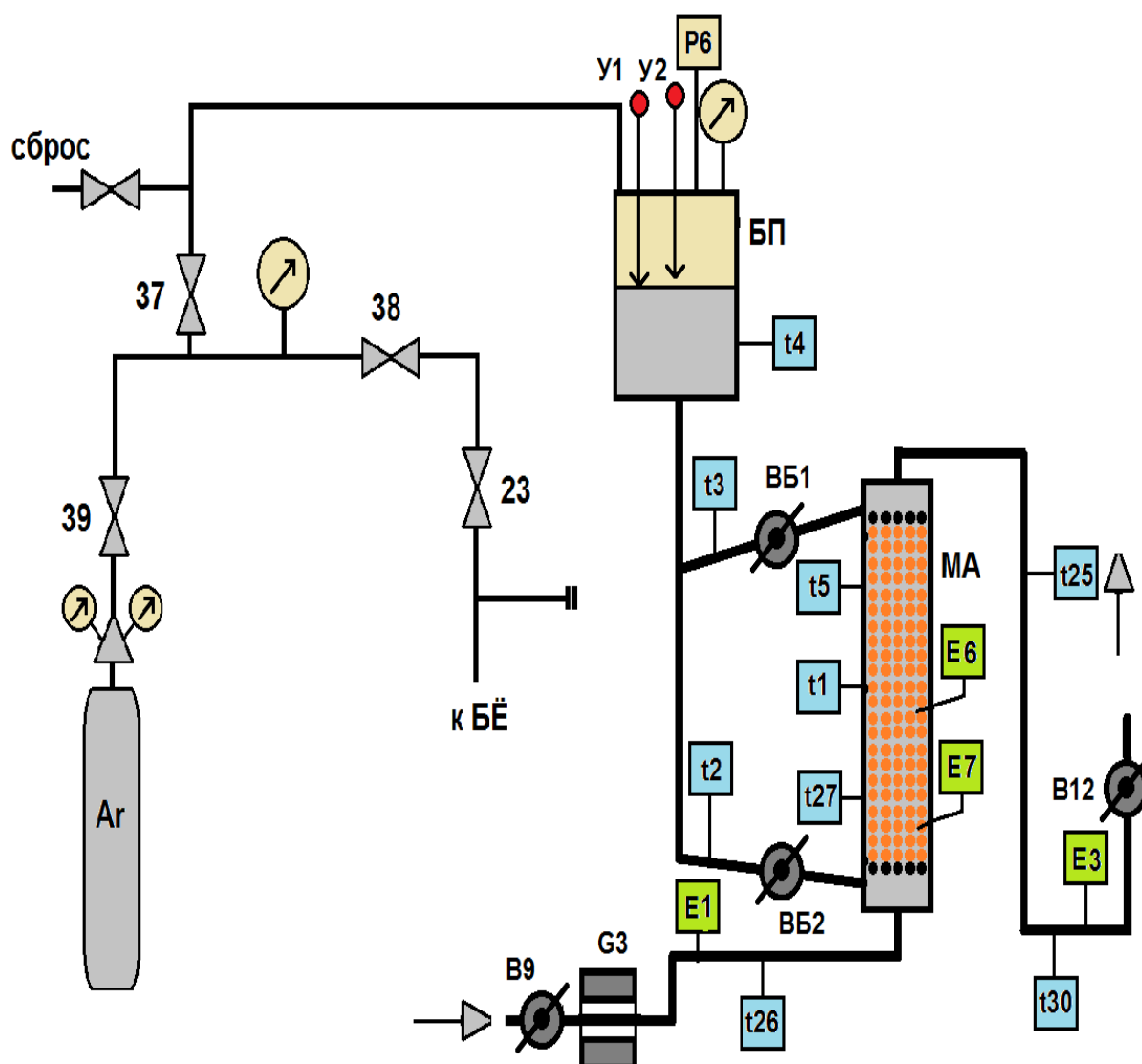
Бак-перепадомер был соединен по теплоносителю двумя трубопроводами с возможностью забора расплава с входа экспериментального участка при открывании вентиля ВБ1 или с выхода из него при помощи вентиля ВБ2 (рисунок 2.17). По газу бак имел возможность связи как с газо-вакуумной системой стенда, так и с собственным баллоном с Ar для отдавливания теплоносителя до определенного фиксированного уровня, тем самым имелась возможность определять создаваемое давление при поочередном открытии вентилей ВБ1 и ВБ2.

Движение теплоносителя через экспериментальный участок осуществлялось снизу-вверх.

Датчики контроля ТДА кислорода были установлены:

- на входе в экспериментальный участок (Е1);
- внутри реакционной емкости (на расстоянии 69 и 375 мм от нижней решетки МА (Е7 и Е6));
- на выходе из экспериментального участка (Е3).

Контроль температуры экспериментального участка осуществлялся термопарами типа ХА (9 шт.), размещенными в соответствии со схемой на рисунке 2.17.



БП - бак-перепадомер; РЕ - реакционная емкость; Е1 - датчик активности кислорода (ДАК) на входе в рабочий участок; Е7 - ДАК внутри РЕ ($h = 69$ мм от нижней решетки); Е6 - ДАК внутри РЕ ($h = 375$ мм от нижней решетки); В9 и В12 - вентили связи экспериментального участка с основным контуром (вход и выход соответственно); G3 - электромагнитный расходомер; ВБ1 - вентиль для измерения давления на выходе из МА; ВБ2 - вентиль для измерения давления на входе в МА; t - термопары; Р6 - электронный датчик давления; У1 и У2 - контактные подвижные сигнализаторы уровня; БЕ - буферная емкость стенда; Ar - баллон с аргонном.

Рисунок 2.17 - Принципиальная схема экспериментального участка для определения коэффициента гидравлического сопротивления и распределения ТДА кислорода по высоте засыпки из гранулированного оксида свинца на стенде «ГТ-2М»

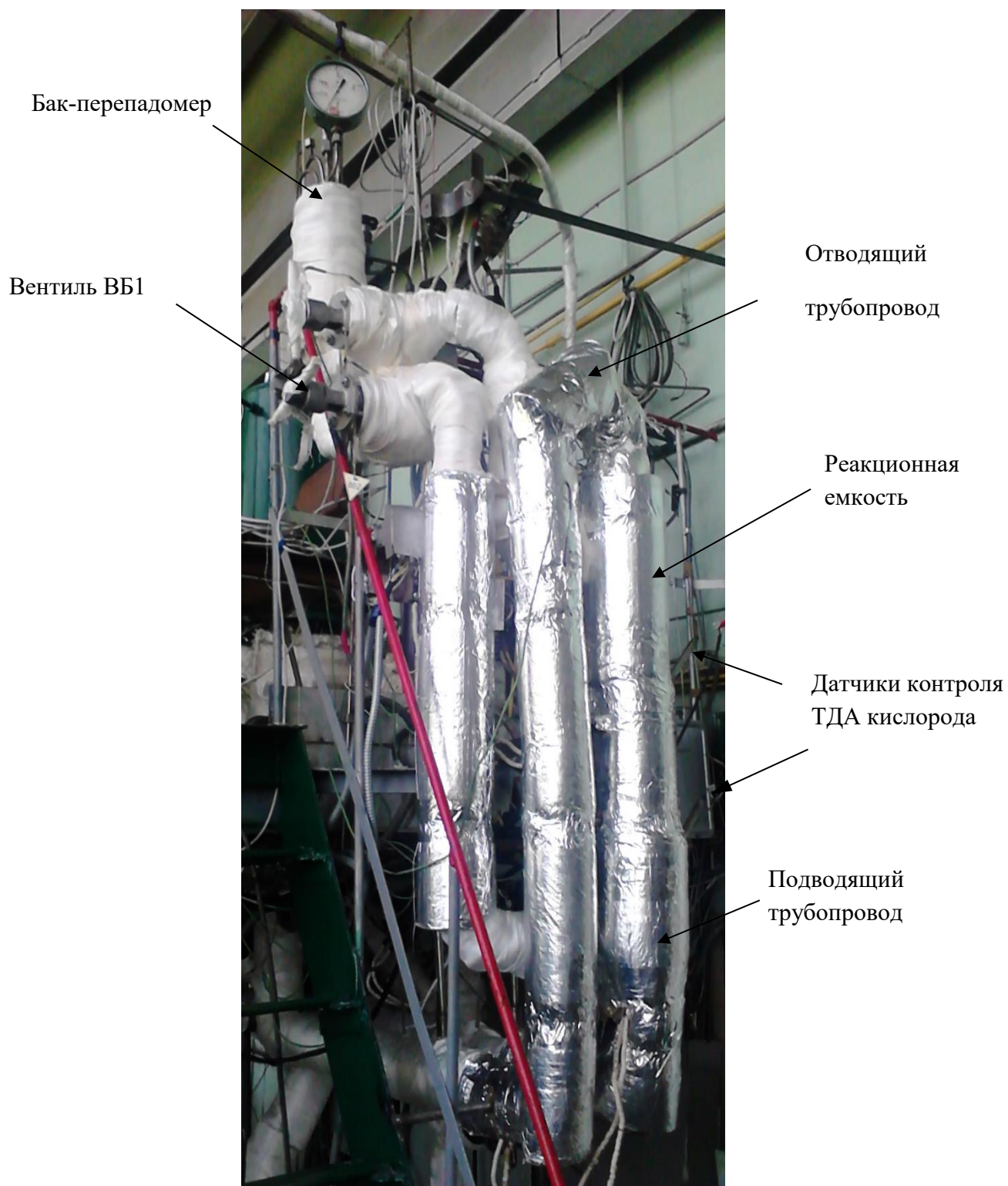


Рисунок 2.18 - Внешний вид экспериментального участка в составе стенда
«ТТ-2М»

2.5.2 Методика измерений

Целью измерений являлось определение перепада давления при разных расходах теплоносителя (свинец-висмут) через реакционную емкость. На основании полученных экспериментальных данных рассчитывались коэффициенты гидравлического сопротивления.

Определение перепада давления производилось путем измерения давления на входе в засыпку из оксида свинца (перед нижней решеткой) и после прохождения слоя засыпки (после верхней решетки). Давление измерялось датчиком давления газа в баке-перепадомере.

Определение потери напора на засыпке гранул оксида свинца из измеренных экспериментальных данных осуществлялось на основании уравнения Бернулли.

Уравнение Бернулли, записанное для сечений 1-1 и 2-2, 1-1 и 3-3, 2-2 и 3-3 (в соответствии с расчетной схемой, представленной на рисунке 2.19), имеет вид:

$$P_1 = P_2 + \rho \cdot g \cdot H_1 + \Delta P; \quad (2.59)$$

$$P_1 = P_1' + \rho \cdot g \cdot (H_1 + H_2); \quad (2.60)$$

$$P_2 = P_2' + \rho \cdot g \cdot H_2. \quad (2.61)$$

Откуда следует, что

$$\Delta P = P_1' - P_2', \quad (2.62)$$

где P_1' , P_2' - измеренные значения давлений газовой фазы при заборе расплава в бак-перепадомер на входе в засыпку и на выходе из нее, соответственно.

В эксперименте при каждом измерении устанавливался с помощью подачи/сброса давления газа одинаковый уровень теплоносителя в бак-перепадомере.

В начале экспериментальной кампании уровнемеры бака-перепадомера были выставлены на 90 мм (У1) и 100 мм (У2) от его дна. Сигналы от них выводились на систему автоматического сбора данных в виде индикаторов (зеленый цвет - уровнемер не имеет контакта с теплоносителем, красный - имеет).

При помощи закрытия газового вентиля 38 бак-перепадомер был отсечен от газового контура стенда (рисунок 2.17).

При помощи газовых вентилях 39 и 37 из баллона с аргоном в бак-перепадомере создавалось избыточное давление газа, после чего вентиль 37 закрывался. Давление записывалось системой автоматического сбора данных стенда.

Порядок действий при измерениях:

1. Вентиль В12 переводился в «положение открыт», а В9 в положение «закрыт».
2. Путем открытия вентиля В9 устанавливался расход теплоносителя через РЕ 0,1 - 0,15 м³/ч по показаниям электромагнитного расходомера G3.

3. После стабилизации расхода открывался вентиль ВБ1, затем путем добавления/сброса аргона в баке-перепадомере устанавливалось состояние У1 - «красный», У2 - «зеленый». Все манипуляции с газовыми вентилями производились при закрытом вентиле ВБ2.

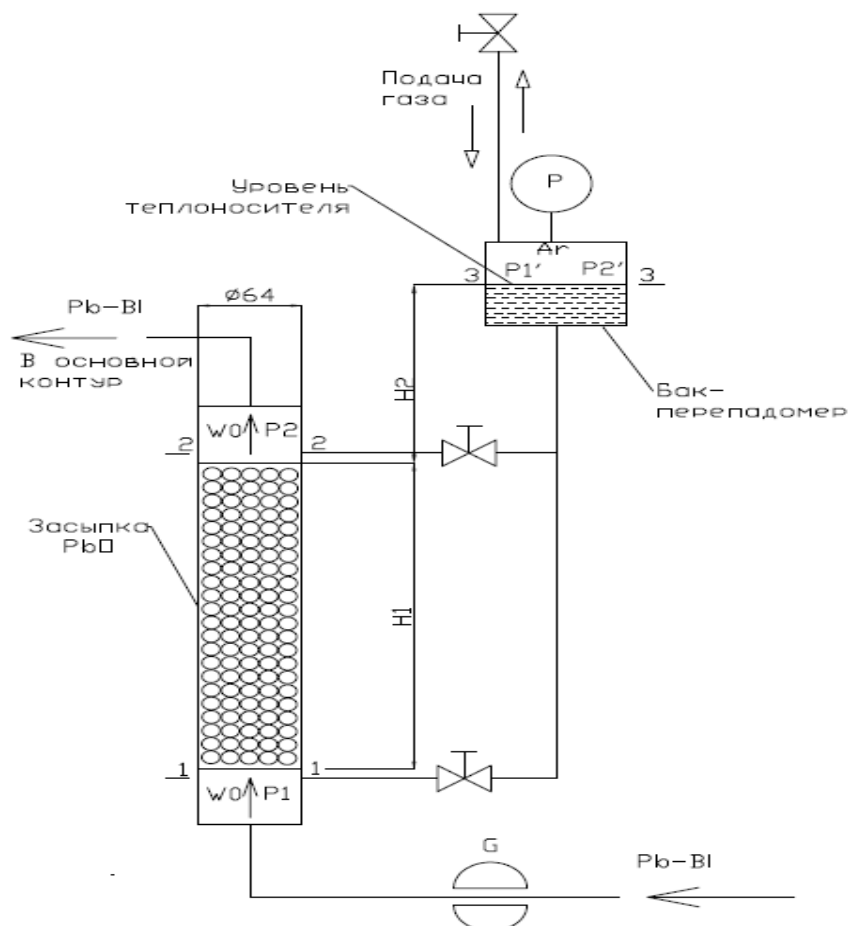
4. Данные (показания датчика давления Р6, расхода G3, положения вентиля ВБ1, ВБ2 и время измерения) фиксировались в оперативном журнале.

5. Закрывался вентиль ВБ1.

6. Открывался вентиль ВБ2, затем путем добавления /сброса аргона в баке-перепадомере устанавливалось состояние У1 - «красный», У2 - «зеленый». Все манипуляции с газовыми вентилями производились при закрытом ВБ1.

7. После стабилизации расхода данные (показания датчика давления Р6, расхода G3, положения вентиля ВБ1, ВБ2 и время измерения) фиксировались в оперативном журнале.

Затем повторялись измерения по п.п. 1-7 для различных расходов: $G3 = 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,1; 1,3; 1,4; 2,0; 3,0 \text{ м}^3/\text{ч}$.



W0 - скорость теплоносителя; P1, P2 - давление теплоносителя; P1', P2' - давление газа в баке-перепадомере при измерениях

Рисунок 2.19 - Расчетная схема экспериментального участка

2.5.3 Результаты исследований и обработка данных

Гидравлическое сопротивление конструкции МА определяется, исходя из формулы [120, 121]:

$$\Delta P = \xi \cdot \frac{H \cdot A \cdot \rho \cdot w_0^2}{8 \cdot \varepsilon^3} \text{ (Па)}, \quad (2.63)$$

где: ξ - коэффициент гидравлического сопротивления; H - высота слоя засыпки, м; A - удельная поверхность слоя засыпки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; ρ - плотность теплоносителя, $\text{кг}/\text{м}^3$; w_0 - условная скорость теплоносителя, рассчитываемая по полному сечению засыпки (по набегающему потоку), $\text{м}/\text{с}$; ε - объемная пористость засыпки.

Условная скорость теплоносителя:

$$w_0 = \frac{Q}{S} \text{ (м/с)}, \quad (2.64)$$

где: Q - объемный расход теплоносителя через засыпку, $\text{м}^3/\text{с}$; S - площадь сечения реакционной емкости экспериментального участка, м^2 .

Исходя из сказанного выше следует, что коэффициент гидравлического сопротивления по экспериментальным данным рассчитывается по формуле:

$$\xi = \frac{8 \cdot \varepsilon^3 \cdot \Delta P}{H \cdot A \cdot \rho \cdot \left(\frac{Q}{S}\right)^2}, \quad (2.65)$$

где Q ($\text{м}^3/\text{ч}$) и ΔP (Па) - полученные при измерениях значения расхода и перепада давлений, соответственно.

Удельная поверхность слоя засыпки из сферических частиц с практически точечными контактами друг с другом [120]:

$$A = (6/d) \cdot (1 - \varepsilon), \quad (2.66)$$

где: d - диаметр гранул засыпки; $\varepsilon \approx 0,4$.

Коэффициенты гидравлического сопротивления для удобства проведения гидравлических расчетов массообменных аппаратов целесообразно представить функциональной зависимостью от критерия Рейнольдса.

Одним из основных параметров, характеризующих структуру потока и гидродинамическое сопротивление зернистого слоя, является эквивалентный критерий Рейнольдса [120], который определяется соотношением:

$$\text{Re}_\vartheta = \frac{4 \cdot w_0}{A \cdot \nu}, \quad (2.67)$$

где: A - удельная поверхность слоя засыпки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; ν - кинематическая вязкость теплоносителя, $\text{м}^2/\text{с}$; w_0 - условная скорость, рассчитываемая по полному сечению аппарата (по набегающему потоку), $\text{м}/\text{с}$.

Средняя скорость теплоносителя в засыпке гранул оксида свинца:

$$w = \frac{Q}{S \cdot \varepsilon}, \quad (2.68)$$

где: S - площадь сечения реакционной емкости МА, м^2 ; ε - пористость засыпки ($\approx 0,4$).

Результаты измерений перепада давления и вычислений коэффициентов гидравлического сопротивления засыпки гранул PbO по экспериментальным данным приведены в таблице 2.17.

Таблица 2.17 - Результаты измерений перепада давления и вычислений коэффициентов гидравлического сопротивления засыпки гранул PbO

№	$Q, \text{м}^3/\text{ч}$	$w_0, \text{м}/\text{с}$	$w, \text{м}/\text{с}$	$Re, \cdot 10^3$	$P_1, \text{бар}$	$P_2, \text{бар}$	$\Delta P, \text{бар}$	ζ
1	0,13	0,01	0,03	0,8	0,070	0,068	0,002	0,33
2	0,2	0,02	0,04	1,3	0,15	0,14	0,01	0,69
3	0,4	0,03	0,09	2,5	0,29	0,25	0,04	0,69
4	0,59	0,05	0,13	3,7	0,27	0,15	0,12	0,96
5	0,63	0,05	0,14	3,9	0,17	0,06	0,11	0,77
6	0,8	0,07	0,17	5,0	0,2	0,04	0,16	0,69
7	1,118	0,10	0,24	7,0	0,3	0,04	0,26	0,58
8	1,118	0,10	0,24	7,0	0,32	0,04	0,28	0,62
9	1,14	0,10	0,25	7,1	0,32	0,04	0,28	0,60
10	1,34	0,12	0,29	8,4	0,59	0,1	0,49	0,76
11	1,35	0,12	0,29	8,5	0,62	0,1	0,52	0,79
12	1,33	0,11	0,29	8,4	0,56	0,1	0,46	0,72
13	1,45	0,13	0,31	9,1	0,73	0,04	0,69	0,91
14	2,02	0,17	0,44	12,7	1,51	0,23	1,28	0,87
15	2,02	0,17	0,44	12,7	1,52	0,22	1,30	0,88
16	2,1	0,18	0,45	13,2	1,75	0,29	1,46	0,92
17	2,13	0,18	0,46	13,4	1,6	0,13	1,47	0,90
18	2,95	0,25	0,64	18,5	3,87	0,42	3,45	1,10
19	3,09	0,27	0,67	19,5	3,87	0,48	3,39	0,98
20	3,1	0,27	0,67	19,5	3,82	0,38	3,44	0,99
21	3,1	0,27	0,67	19,5	3,73	0,38	3,35	0,97

В выполненных экспериментах измерялось общее сопротивление реакционной емкости, содержащей засыпку из оксида свинца, которое складывается из сопротивления засыпки из гранул оксида свинца, щелевых решеток и участка трубы, в которой размещена засыпка:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{РbO}} + \Delta P_{\text{реш.}} + \Delta P_{\text{тр.}} \text{ (бар)}, \quad (2.69)$$

где: ΔP - измеренный перепад давления, бар; $\Delta P_{\text{РbO}}$ - гидравлические потери при прохождении теплоносителя через засыпку гранул РbО, бар; $\Delta P_{\text{реш.}}$ - гидравлические потери при прохождении теплоносителя через решетки, бар; $\Delta P_{\text{тр.}}$ - гидравлические потери на трение на участке трубы, бар.

Коэффициент гидравлического сопротивления участка круглой трубы в диапазоне значений критерия Рейнольдса $Re = (4 \cdot 10^3 - 10^5)$ можно оценить по формуле Блазиуса [122]:

$$\xi_{\text{тр.}} = 0,316 \cdot Re^{-0,25}. \quad (2.70)$$

Потери напора на участке трубы:

$$\Delta P_{\text{тр.}} = \xi_{\text{тр.}} \cdot \frac{l}{d_e} \left(\frac{\rho \omega^2}{2} \right), \quad (2.71)$$

где: $\xi_{\text{тр.}}$ - коэффициент сопротивления трения; l - длина участка трубы, м; d_e - гидравлический диаметр трубы, м; ρ - плотность теплоносителя, кг/м³; ω - средняя скорость теплоносителя, м/с.

Оценка гидравлических потерь при прохождении потока теплоносителя через решетку может быть выполнена по формуле:

$$\Delta P_{\text{м.реш.}} = \xi_{\text{реш.}} \cdot \frac{\rho \omega^2}{2}. \quad (2.72)$$

Вычисление коэффициента сопротивления в данном случае производилось по методике [122]:

$$\xi_{\text{реш.}} = [0,5 \cdot (1 - f_{cp})^{0,75} + \tau \cdot (1 - f_{cp})^{1,375} + (1 - f_{cp})^2 + \lambda \cdot l / d_e] / f_{cp}^2, \quad (2.73)$$

$$\tau = (2,4 - l_{cp})^{-\varphi(l_{cp})}, \quad (2.74)$$

$$\varphi(l_{cp}) = 0,25 + 0,535 \cdot l_{cp}^8 / (0,05 + l_{cp}^7), \quad (2.75)$$

$$l_{cp} = l / d_e, \quad (2.76)$$

$$f_{cp} = F_0 / F_1, \quad (2.77)$$

где: l - толщина решетки, м; F_0 - живое сечение решетки (площадь проходного сечения), м²; F_1 - сечение трубы, м²; λ - коэффициент сопротивления трения, рассчитываемый по формуле Блазиуса.

Чертеж решетки представлен на рисунке 2.20.

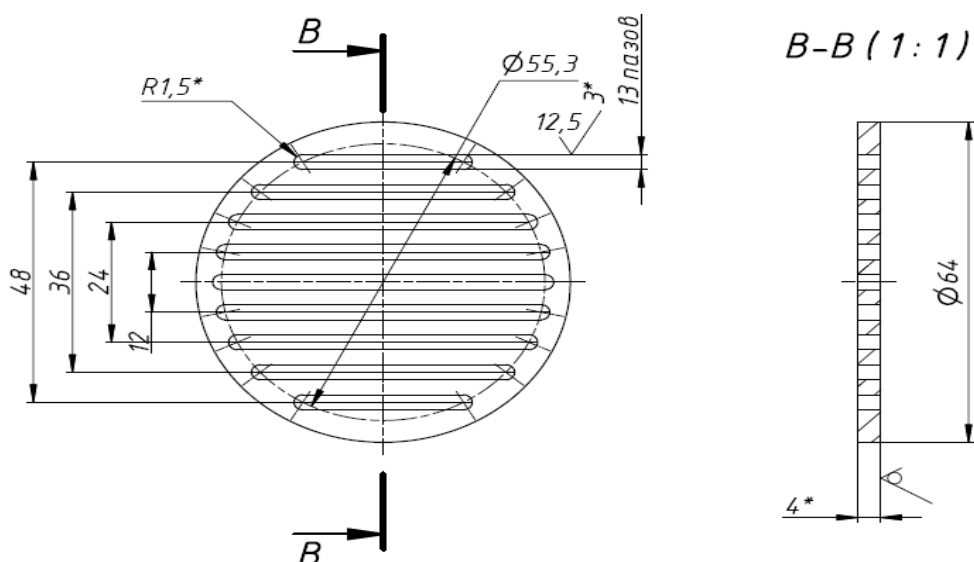


Рисунок 2.20 - Чертеж решетки реакционной емкости экспериментального участка

Результаты вычислений потери напора на решетках и участке трубы в диапазоне измеренных расходов представлены в таблице 2.18.

Таблица 2.18 - Вычисленные потери напора на решетках и участке трубы

№	$Q, \text{ м}^3/\text{ч}$	$\Delta P_{\text{реш.}}, \text{ бар}$	$\Delta P_{\text{тр.}}, \text{ бар}$
1	0,2	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$
2	0,4	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
3	0,59	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
4	0,63	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
5	0,8	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
6	1,14	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
7	1,34	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
8	1,35	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
9	2,13	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
10	2,95	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$

Исходя из данных таблиц 2.17 и 2.18 следует, что $\Delta P_{\text{реш.}} + \Delta P_{\text{тр.}} \ll \Delta P$, т.е. гидравлические потери при прохождении теплоносителем решеток и участка трубы практически не влияют на измеренные значения перепада давления и ими можно пренебречь, а при дальнейшем анализе данных справедливо полагать, что $\Delta P \approx \Delta P_{\text{РБО}}$.

Для аппроксимации полученных коэффициентов гидравлического сопротивления была выбрана степенная функция вида

$$\xi = B \cdot \text{Re}_\varepsilon^C. \quad (2.78)$$

Коэффициенты B и C указанной функции были подобраны методом наименьших квадратов.

На основании полученных экспериментальных данных в диапазоне значений эквивалентного критерия Рейнольдса $\text{Re} = 10^3 - 2 \cdot 10^5$ для расчета коэффициента гидравлического сопротивления засыпки из гранул оксида свинца при прохождении сквозь неё ТЖМТ (что для свинца-висмута, что для свинца в силу близких значений их плотности и кинематической вязкости при температуре 420 °С) можно рекомендовать зависимость (рисунок 2.21) [123, 124]:

$$\xi = 5,8 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Re}_\varepsilon^{0,28}. \quad (2.79)$$

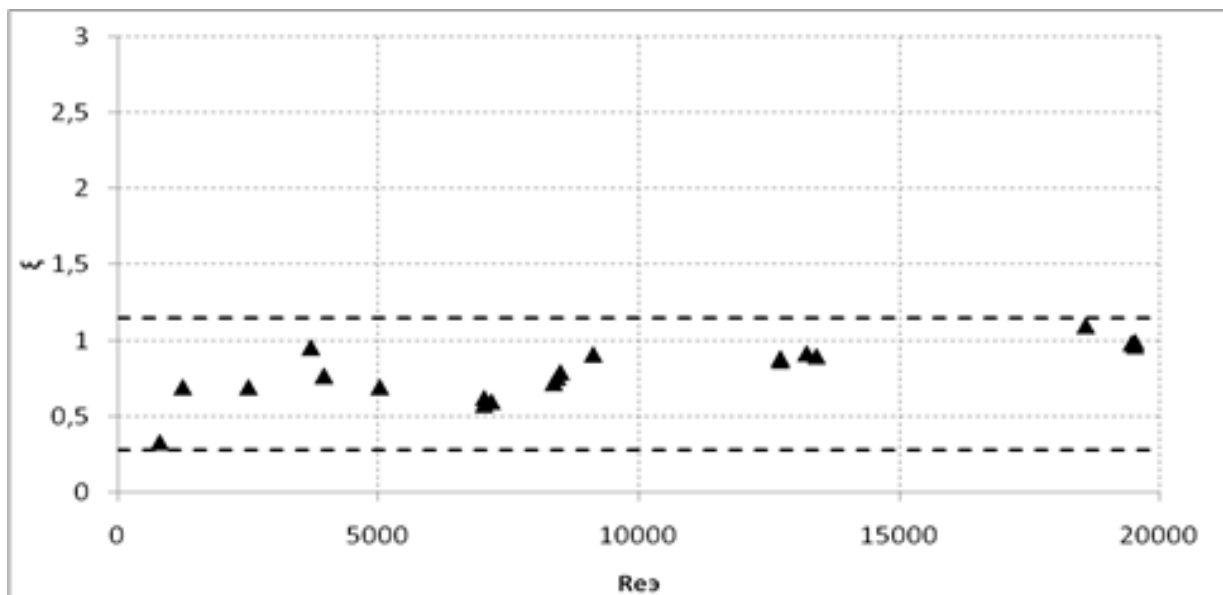


Рисунок 2.21 - Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления ξ от Re_ε

При использовании рекомендованной формулы расчета коэффициентов гидравлического сопротивления вычисление гидравлических потерь при прохождении теплоносителя через засыпку гранул PbO следует проводить по формуле:

$$\Delta P = \xi \cdot \frac{H \cdot A \cdot \rho \cdot w_0^2}{8 \cdot \varepsilon^3}. \quad (2.80)$$

Результаты измерений перепада давления и расчета потерь давления (с использованием предложенной зависимости для коэффициента гидравлического сопротивления) в виде графика приведены на рисунке 2.22.

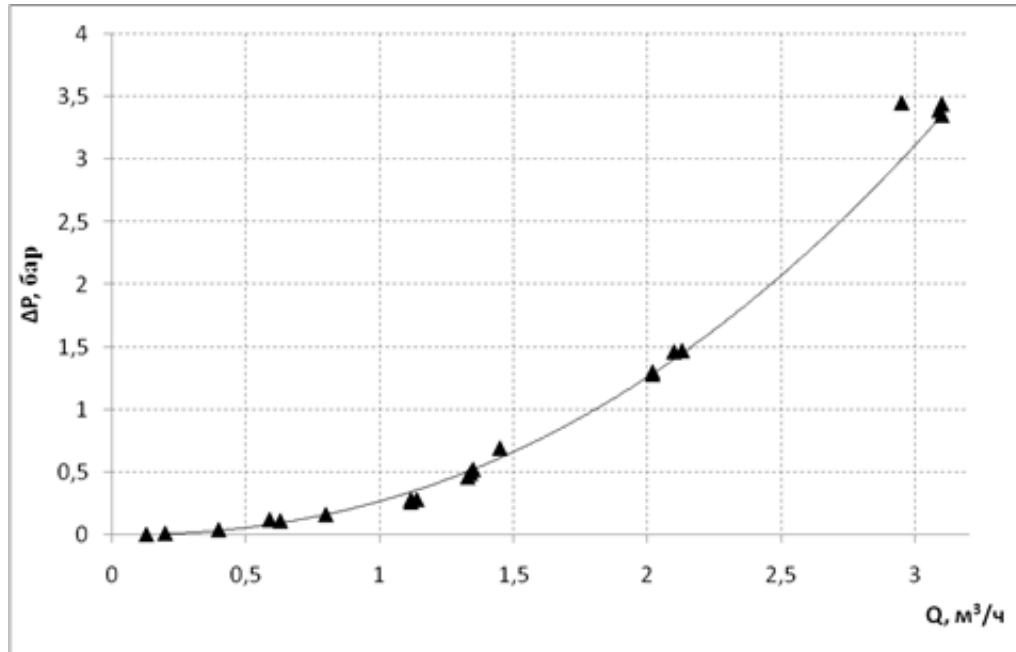


Рисунок 2.22 - Зависимость гидравлического сопротивления от расхода теплоносителя. Температура 420 °С, высота слоя засыпки 0,7 м. Результаты эксперимента и расчета (с использованием предложенной эмпирической зависимости $\xi = f(\text{Re})$)

Выводы по главе 2

1. Выполнены расчетно-экспериментальные исследования для уточнения температурных зависимостей растворимости кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута. Автором получена следующая температурная зависимость логарифма концентрации насыщения кислорода в свинце:

$$\lg C_{S[\text{O}]} = 3,438 - 5240/T.$$

Аналогичная полученная температурная зависимость для растворимости кислорода в эвтектике 44,5 % Pb - 55,5 % Bi имеет вид:

$$\lg C_{S[\text{O}]} = 1,18 - 3400/T.$$

Полученные в ходе исследования значения предельной растворимости кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута хорошо согласуются с результатами других исследователей.

2. Экспериментально исследован эффект «отравления» оксидов свинца металлическими примесями, которые появляются в ТЖМТ в результате его взаимодействия с конструкционными

сталиями. Показано, что данный эффект связан с химическим взаимодействием примеси железа с поверхностным слоем оксида свинца. При этом глубина слоя взаимодействия составляет от ~ 0,05 мм до 1 мм в зависимости от времени и условий взаимодействия.

3. Во избежание «отравления» гранул PbO примесями свинцового (свинцово-висмутного) теплоносителя в конструкциях массообменных аппаратов рекомендовано реализовать так называемый «принцип обратной связи», заключающийся в возврате 10 - 15% окисленного теплоносителя после массообменного аппарата обратно в поток раскисленного расплава, входящего в это устройство. При этом на вход МА поступает уже окисленный до определенного уровня теплоноситель, в котором до взаимодействия с гранулами PbO в объеме массообменного аппарата произведен перевод отравляющих примесей в химически пассивную оксидную форму.

4. Впервые получена эмпирическая зависимость в виде безразмерного критериального соотношения, характеризующая кинетику растворения в расплаве свинца стационарной засыпки гранул из PbO. Критериальное соотношение имеет вид:

$$Sh = 8,7 \cdot 10^{-4} \cdot Re^{1,42} \cdot Sc^{0,83}.$$

Данное соотношение имеет относительную погрешность вычисления $\delta = 30 \%$ при $Re = (1000 - 5000)$, $Sc = (30 - 200)$, температуре свинца до 550 °C, его скорости до 1 м/с и термодинамической активности кислорода в Pb на входе в МА, соответствующей диапазону $a_{[O]} = n \cdot (10^{-5} - 10^{-2})$.

Полученное соотношение позволяет выполнить оценку потока кислорода с поверхности слоя гранул PbO массообменного аппарата и определить его производительность по кислороду.

5. Впервые выполнены экспериментальные исследования в условиях жидкометаллического контура по определению коэффициентов гидравлического сопротивления при прохождении ТЖМТ через засыпку из гранул оксида свинца в диапазоне скоростей (0,03 - 0,67) м/с. На основании полученных экспериментальных данных для расчета коэффициентов гидравлического сопротивления впервые рекомендована зависимость:

$$\xi = 5,8 \cdot 10^{-2} \cdot Re_0^{0,28}.$$

При использовании рекомендованной формулы расчета коэффициентов гидравлического сопротивления вычисление гидравлических потерь при прохождении теплоносителя через засыпку гранул PbO следует проводить по формуле:

$$\Delta P = \xi \cdot \frac{H \cdot A \cdot \rho \cdot w_0^2}{8 \cdot \varepsilon^3}.$$

3 РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИЙ МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ СТЕНДОВ И УСТАНОВОК С ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ РВ, РВ-ВІ, ДЛИТЕЛЬНАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ МА В СОСТАВЕ МНОГОЧИСЛЕННЫХ СТЕНДОВ

3.1 Общая характеристика разрабатываемых конструкций МА применительно к стендам петлевой компоновки и статическим установкам с загрузкой ТЖМТ

Объектами регулирования кислородного потенциала в тяжелом жидкометаллическом теплоносителе могут быть:

- малогабаритные (до 10 л) статические установки;
- экспериментальные циркуляционные петли;
- экспериментальные циркуляционные стенды баковой компоновки;
- ядерные энергетические установки и ускорительно-управляемые системы (не рассматриваем в главе 3).

Как было показано в главе 1 и в работах [89, 90, 101, 125], только твердофазный метод является наиболее эффективным для регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в ТЖМТ. Устройства для реализации данного метода - массообменные аппараты с гранулированной загрузкой РbО. Перед каждым конкретным МА формулируются требования, исходящие из задач эксперимента или эксплуатации установки (стенда).

Исходя из технических требований к кислородному режиму на конкретной установке (стенде) выбирается тип массообменного аппарата, разрабатываются его конструкция и схема подключения в состав объекта регулирования. При этом необходимо предусмотреть ряд определенных требований, например:

- создание обратной связи, то есть возвращение части (10 - 15 %) обогащенного кислородом теплоносителя на вход в МА для предотвращения возможности «ожелезнения» сфероидов из оксида свинца;
- предотвращение образования твердой фазы РbО в теплоносителе;
- предотвращение попадания остатков сфероидов оксида свинца в теплоноситель и др.

Конструкции массообменных аппаратов (рисунок 3.1), разработанные при ведущей роли автора данной диссертационной работы, разделяются на несколько основных видов в зависимости от побудителя расхода теплоносителя через реакционную емкость МА (место расположения сфероидов оксида свинца):

- конструкции, где имеет место создание расхода теплоносителя при такой же температуре, как и в окружающем массообменный аппарат расплаве (регулирование расхода);
- конструкции, где реализуется создание конвективного расхода теплоносителя за счет его подогрева (регулирование температуры);
- конструкции, с помощью которых реализуется дозированный ввод порций теплоносителя с относительно повышенной концентрацией растворенного кислорода в больший объем ТЖМТ, где концентрация (или ТДА) кислорода меньше.



Рисунок 3.1 - Виды конструкций массообменных аппаратов, прошедших испытания на циркуляционных стендах и статических установках в ГНЦ РФ - ФЭИ, ЦНИИ КМ «Прометей», НИКИЭТ

Регулирование расхода теплоносителя в реакционной емкости массообменного аппарата может осуществляться за счет открытия или закрытия вентиля, регулирующего расход ТЖМТ через РЕ, или за счет встроенного в МА насоса [126, 127].

Регулирование ТДА кислорода при помощи каких-либо вентиля является крайне неточным, приводящим довольно часто к передозировке кислорода. Имея большой опыт эксплуатации различной запорной арматуры (в том числе игловых клапанов), автор с коллегами из ГНЦ РФ - ФЭИ предположили быстрый выход из строя такого типа массообменного аппарата. Это связано с тем, что игловое уплотнение может забиться шлаками или наоборот подвергнуться

эрозии, что, в свою очередь, приведет к неполному закрытию проходного сечения и нерегулируемой подаче кислорода в контур.

Регулирование расхода теплоносителя за счет встроенного в МА насоса достаточно перспективно. В данном варианте возможно использование портативных осевых, вихревых, электромагнитных и газлифтных насосов (рисунок 3.2). Управление насосами осуществляется через частотный регулятор. При этом регулирование происходит плавно, а тот или иной из перечисленных насосов легко интегрируется в автоматизированную систему регулирования (см. раздел 3.5). Одним из видов газлифтных насосов является конструкция массообменного аппарата с непрерывной подачей газовой среды, разработанная автором с сотрудниками [105].

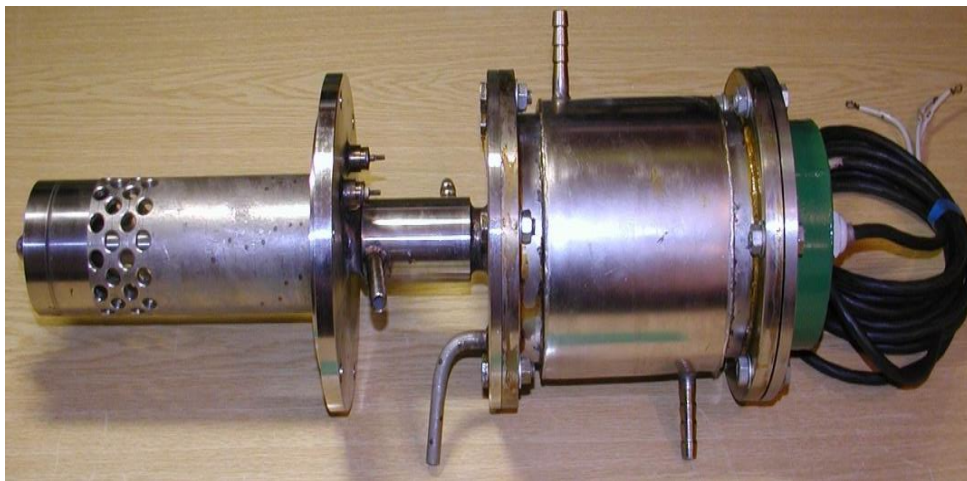


Рисунок 3.2 - Внешний вид двигателя и направляющего устройства с крыльчаткой массообменного аппарата со встроенным осевым насосом

Регулирование температуры теплоносителя в реакционной емкости массообменного аппарата может осуществляться за счет использования одного или нескольких внутренних и (или) наружных нагревателей МА. Основным режимом работы данного массообменного аппарата является управление термодинамической активностью кислорода в контуре при помощи создания конвективного расхода через реакционную емкость МА и повышения в ней температуры до 600 °С с помощью электрических нагревателей.

Повышение работоспособности и долговечности массообменного аппарата может осуществляться за счет использования нескольких внутренних нагревателей, которые могут использоваться как одновременно, так и по одному (рисунок 3.3).



Рисунок 3.3 - Внешний вид массообменного аппарата с тремя внутренними нагревателями

Наружные нагреватели (для исследовательских установок петлевого типа) могут быть использованы в случае выхода из строя внутренних нагревателей или при невозможности их размещения в конструкции МА.

Конструкции массообменных аппаратов дозаторного типа, с помощью которых реализуется дозированный ввод порций теплоносителя с относительно повышенной концентрацией растворенного кислорода в больший объем ТЖМТ, где концентрация (или ТДА) кислорода меньше, включают МА для малообъемных (до 10 л) статических установок и циркуляционных стендов.

Подробные описания конструкций массообменных аппаратов и экспериментальные результаты их испытаний и эксплуатации будут рассмотрены ниже.

3.2 Разработка технологии получения гранул PbO для загрузки в МА различных типов

В основу указанной технологии положены достигнутые в ГНЦ РФ - ФЭИ результаты разработки и опыта эксплуатации массообменных аппаратов, содержащих сфероиды твердофазного PbO в качестве источника кислорода для тяжелых жидкометаллических теплоносителей, [128 – 132] и результаты опыта изготовления компактных керамических оксидных изделий методами порошковой металлургии.

В течение нескольких лет под руководством автора были изготовлены опытные партии гранулированного оксида свинца (рисунок 3.4), предназначенного для заполнения массообменных аппаратов как для нужд ГНЦ РФ - ФЭИ, так и для поставки на стенды НИКИЭТ, ЦНИИ КМ «Прометей», НГТУ, ОКБ «Гидропресс», ЦКБМ, ИРМ, НИТИ, ENEA (Италия). Партии были изготовлены согласно разработанному технологическому регламенту, технической спецификации и ТУ 26-1121-001-08624390-12 [129].



Рисунок 3.4 - Виды изделий из оксида свинца (PbO)

Химический состав исходного порошка

Основой для рассматриваемого выше производства послужил порошок оксида свинца (II) класса «ч» и «ч.д.а.» по ТУ 6-09-5382-88. Результаты входного химического анализа исходного порошка должны были соответствовать требованиям, приведенным в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Химический состав (% мас.) исходного порошка PbO по ТУ 6-09-5382-88

Свинец	Железо	Никель	Хром	Кобальт	Медь	Кислород
91,0-92,5	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,01	≤0,01	остальное

Входной химический анализ исходного порошка оксида свинца производился с использованием прибора атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

«Optima 8000» (рисунок 3.5), предназначенного для многоэлементного анализа и обеспечивающего совместное определение примесей Fe, Cu, Ni, Co, Cr (в числе других определяемых элементов) с пределом обнаружения 10^{-4} - 10^{-3} % мас.



Рисунок 3.5 - Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой
«Optima 8000»

Проведенный анализ показал, что химический состав порошка оксида свинца полностью удовлетворяет требованиям ТУ.

Следует отметить, что порошки оксида свинца от разных производителей имеют неодинаковый цвет (от ярко лимонного до ярко оранжевого) и различную дисперсность от $\sim 0,3$ до $\sim 0,5$ мм. Это накладывает определенные трудности в процессе прессования и требует подбора оптимальных параметров работы пресс-автомата и подготовки порошка.

Состав технологических и контрольных операций

Разработанный технологический регламент изготовления сфероидных гранул PbO включает следующие технологические и контрольные операции:

- входной контроль исходного порошка оксида свинца;
- подготовку партии порошка PbO к прессованию;
- прессование гранул;
- спекание гранул;
- обкатку гранул (при необходимости);
- контроль физико-химических и механических свойств гранулированного оксида свинца;

- упаковку и паспортизацию партий гранулированного оксида свинца.

Порядок осуществления технологических и контрольных операций

1. *Проведение контроля заводского порошка из PbO на соответствие по примесному составу согласно ТУ 6-09-5382-88.*
2. *Помол заводской партии порошка PbO (при необходимости).*
3. *Рассев порошка PbO на электромеханическом сите с ячейкой 0,4 мм (5 кг/ч).*
4. *Сушка порошка в количестве ~ 2,5 кг в поддоне из нержавеющей стали на воздухе в печи типа «СШОЛ» при 200°С в течение не менее 1 ч с последующей его загрузкой в бункер пресс-автомата.*
5. *Прессование гранул PbO.*

Данная операция осуществляется на автомате таблетирования «АП-01/8» (пресс-автомат) (рисунок 3.6), который является экспериментальной разработкой ООО «Техномир» (г. Владимир) по техническому заданию ГНЦ РФ – ФЭИ. В соответствии с классификацией данный пресс-автомат относится к нестандартному оборудованию и предназначен для прессования в гранулы или таблетки порошков и порошковых материалов (из оксидов металлов и специально подготовленных порошков) в ручном и автоматическом режимах. Пресс имеет силовой привод (компрессор с ресивером производительностью не менее 350 л/мин), осуществляющий прессование с помощью пневмоцилиндров, рабочей средой которых является сжатый воздух (рисунок 3.7).



Рисунок 3.6 - Внешний вид автомата таблетирования «АП-01/8»



Рисунок 3.7 - Внешний вид силового привода автомата таблетирования «АП-01/8»

Подача порошка из загрузочного бункера и выгрузка готовой гранулы осуществляется в данном пресс-автомате автоматически. Обслуживание пресса производится одним оператором, который может при помощи системы управления на основе программируемого промышленного контроллера изменять параметры работы пресс-автомата. На его контроллере задаются: время контроля приходящего сигнала, время загрузки порошка в матрицу, время выдержки при прессовании, время перемещения бункера в позицию загрузки, время перемещения бункера в исходную позицию, время перемещения верхнего пуансона вниз, время одновременного перемещения нижнего и верхнего пуансонов вверх и выталкивания гранулы оксида свинца из матрицы.

При прессовании партии гранул PbO количество брака составило менее 2 %.

6. *Спекание партий гранул PbO .*

Указанная операция проводится в специально разработанных сетчатых контейнерах для спекания, выполненных из нержавеющей стали (рисунок 3.8). Спекание гранул оксида свинца осуществляется на воздухе в печи «МИМП-10П» при 700 °С (скорость подъема температуры – 10 °С /мин.) в течение 5 ч с последующим естественным охлаждением (12 – 16 ч).



Рисунок 3.8 - Внешний вид контейнера для спекания (до установки в печь)

7. *Визуальная отбраковка* представляет собой осмотр каждой изготовленной гранулы на наличие трещин и сколов (обнаруженные дефектные гранулы отправляются на мельницу для измельчения в порошок для повторного прессования).

8. *Определение физико-химических и механических свойств отобранных проб гранул.* Контроль механических свойств изготовленных гранул оксида свинца осуществляется на ручном испытательном прессе. Химический анализ заводского порошка и изготовленных гранул оксида свинца должен производиться по ГОСТ 20580.0 – ГОСТ 20580.8, ГОСТ 8857, или ГОСТ 22518.1-77 – ГОСТ 22518.4-77 (без обогащения пробы), или иным методом, обеспечивающим требуемую точность определения.

Целесообразно использование метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, предназначенного для многоэлементного анализа и обеспечивающего совместное определение примесей. Чувствительность измерения примесей: Ag, Zn, Fe, Cu, Sb, Mg, Ca, Na - $1 \cdot 10^{-3} \% \text{ мас.}$; Cr, Bi - $2 \cdot 10^{-3} \% \text{ мас.}$; Co - $3 \cdot 10^{-3} \% \text{ мас.}$; Ni, As, Sn - $5 \cdot 10^{-4} \% \text{ мас.}$

Гранулированный оксид свинца должен удовлетворять требованиям к следующим механическим свойствам: плотность гранул: $(9 \pm 0,5) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; давление разрушения: не менее 5 т/см^2 ; гранулы должны выдерживать падение без разрушения с высоты 1,5 м на плоскую металлическую поверхность (аналогично испытаниям по ГОСТ 5539-73).

Для проверки качества оксида свинца отбираются образцы из каждой партии в количестве не менее 2 % от общего содержания гранул в партии.

9. *Упаковка гранулированного оксида свинца* (рисунок 3.9) осуществляется в пластмассовые емкости объемом 1 л (~ 5 кг PbO). Данная операция обеспечивает сохранность гранулированного оксида свинца от механических повреждений, загрязнения поверхности, нарушения формы и размеров в течение гарантийного срока хранения.



Рисунок 3.9 - Упаковки с готовым гранулированным PbO

10. *Взвешивание упаковок с гранулированным оксидом свинца* осуществляется на механических весах с точностью ± 5 г, а затем на каждую из них наносится маркировка (наименование предприятия-изготовителя (ГНЦ РФ - ФЭИ); наименование изделия; вес нетто; номер упаковки; номер партии; знаки опасности по ГОСТ 19433-88; дата изготовления).

11. *Составление паспорта на партию гранулированного оксида свинца.*

Всего для обеспечения исследований ГНЦ РФ - ФЭИ, НИКИЭТ, ЦКБМ, ЦНИИ КМ «Прометей», ОКБ «Гидропресс», НГТУ, ИРМ по тематикам «БРЕСТ-ОД-300» и «СВБР-100», а также для стенда «CIRCE» (ENEA, г. Бразимоне, Италия) с использованием вышеуказанной технологии было изготовлено свыше 690 кг гранулированного оксида свинца, а для обеспечения исследований НИТИ со свинцово-висмутовым теплоносителем – 30 кг данного материала.

В настоящее время под руководством автора в ГНЦ РФ - ФЭИ создан опытно-промышленный участок по выпуску паспортизованных партий гранулированного PbO для решения задач по обеспечению загрузки массообменных аппаратов РУ «БРЕСТ-ОД-300», РУ «СВБР-100», отечественных и зарубежных исследовательских стендов и установок с ТЖМТ [133].

3.3 Разработка и обоснование конструкции МА для статических установок ГНЦ РФ - ФЭИ и НИКИЭТ с загрузкой теплоносителя до 10 л

3.3.1 Разработка и обоснование конструкции МА «капельного» типа

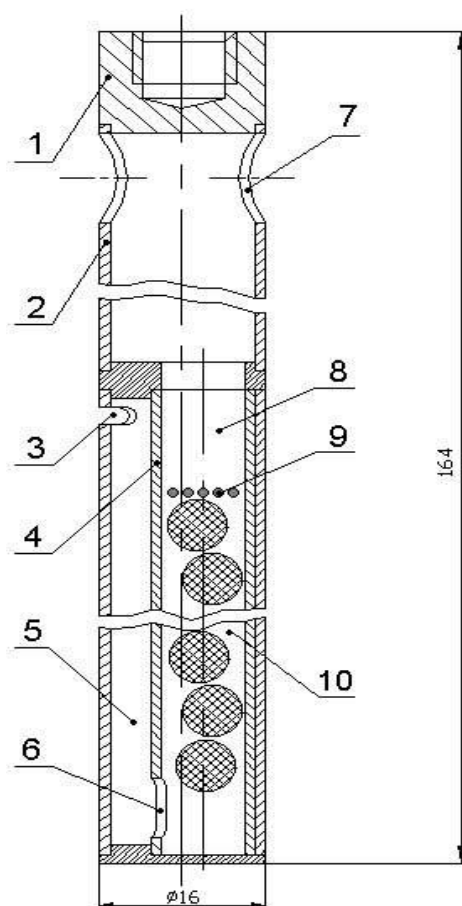
В 2003 г. НИКИЭТ обратился в ГНЦ РФ - ФЭИ с просьбой о разработке, изготовлении, монтаже и последующем авторском сопровождении миниатюрного массообменного аппарата специальной конструкции для проведения коррозионных испытаний на малогабаритной статической установке.

С учетом специфических требований к данной конструкции МА и условий его работы (малое количество расплава свинца (до 10 л), малые габаритные размеры установки и т.д.) такое устройство было при ведущей роли автора разработано, изготовлено и испытано в действии.

Конструкция и принцип работы массообменного аппарата «МА-К»

Схема массообменного аппарата «капельного» типа «МА-К» представлена на рисунке 3.10. Масса загрузки сфероидов оксида свинца в реакционную емкость данного МА составила 11 г. Массообменный аппарат крепился к штоку, который проходил через узел уплотнения в крышке установки и через червячный редуктор был соединен с электродвигателем, осуществляющим вертикальное возвратно-поступательное перемещение МА в расплаве свинца по управляющим сигналам автоматизированной системы [134].

Следует отметить, что в разработанной при ведущей роли автора конструкции массообменного аппарата использованы принципиально новые технические решения, в том числе предусмотрено предотвращение «отравления» поверхности растворяющихся оксидов свинца и тонкое дозированное введение кислорода путем периодического капельного истечения свинца из МА.



1 - узел крепления к штоку; 2 - корпус; 3 - выходное отверстие; 4 - внутренний корпус; 5 - выходной проем; 6 - выход из реакционной емкости; 7 - входное отверстие; 8 - камера смешения; 9 - сетка; 10 - реакционная емкость со сфероидальными частицами из PbO .

Рисунок 3.10 - Принципиальная схема МА «капельного» типа

Схема работы массообменного аппарата «МА-К» представлена на рисунке 3.11. В исходном состоянии массообменный аппарат поднят над поверхностью свинца так, чтобы выходное отверстие было на ~ 5 мм выше уровня Pb . Затем МА опускается под уровень и заполняется свинцом. При следующем его поднятии, свинец, прошедший через реакционную камеру и обогащенный кислородом, истекает через выходное отверстие. Теплоноситель остается в массообменном аппарате на уровне выходного отверстия с заполненной камерой смешения. За счет диффузии свинец в указанной камере подокисляется, что решает проблему так называемого «ожелезнения» сфероидов из оксида свинца, так как при следующих фазах опускания-поднятия МА в реакционную емкость не может поступить сильно раскисленный теплоноситель (эффект «ожелезнения» описан в разделе 2.3 главы 2).

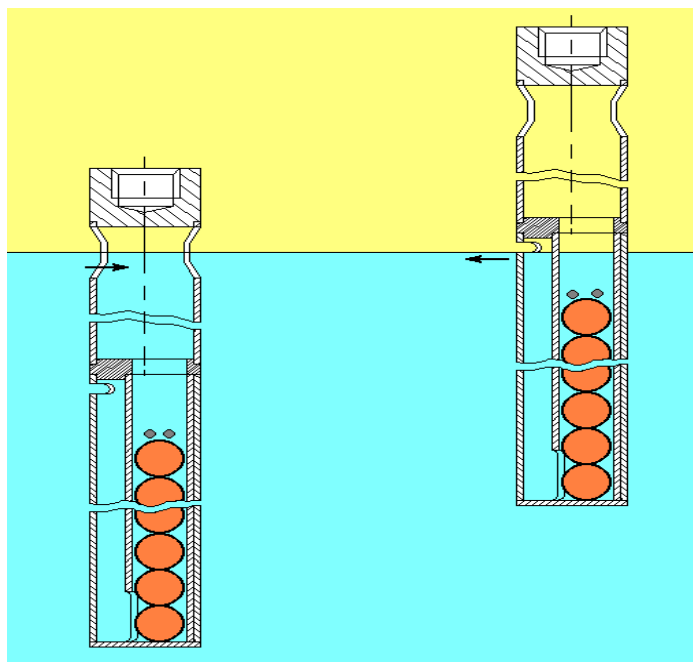


Рисунок 3.11 - Схема работы массообменного аппарата «МА-К»

Основные технологические параметры статической установки для проведения коррозионных испытаний сталей с использованием массообменного аппарата конструкции «МА-К» (НИКИЭТ):

- среда - свинец;
- количество свинца ~ 40 кг;
- температура – 550 °С;
- время - 1000 ч;
- концентрация кислорода в свинце - $(1 - 5) \cdot 10^{-6}$ % мас.;
- испытываемая сталь - 1X18H12T.

Контролируемые параметры эксперимента:

- ТДА кислорода (1 кислородный датчик капсульного типа);
- температура теплоносителя (1 термопара типа ХА).

В 2003 г. на статической установке НИКИЭТ были проведены экспериментальные исследования коррозионной стойкости образцов стали 1X18H12T с использованием массообменного аппарата «МА-К-01» и датчика активности кислорода капсульного типа, предназначенных для регулирования (поддержания) термодинамической активности кислорода в расплаве свинца.

Полученные результаты

Применение массообменного аппарата с твердофазным оксидным источником (PbO) обеспечило надежное поддержание заданной концентрации растворенного кислорода в узком диапазоне значений 320 - 370 мВ ($t \approx 550^\circ\text{C}$) в течение достаточно длительного времени (~ 400 ч) для аппарата такого класса. На рисунке 3.12 показано начало регулирования ТДА в статической установке НИКИЭТ.

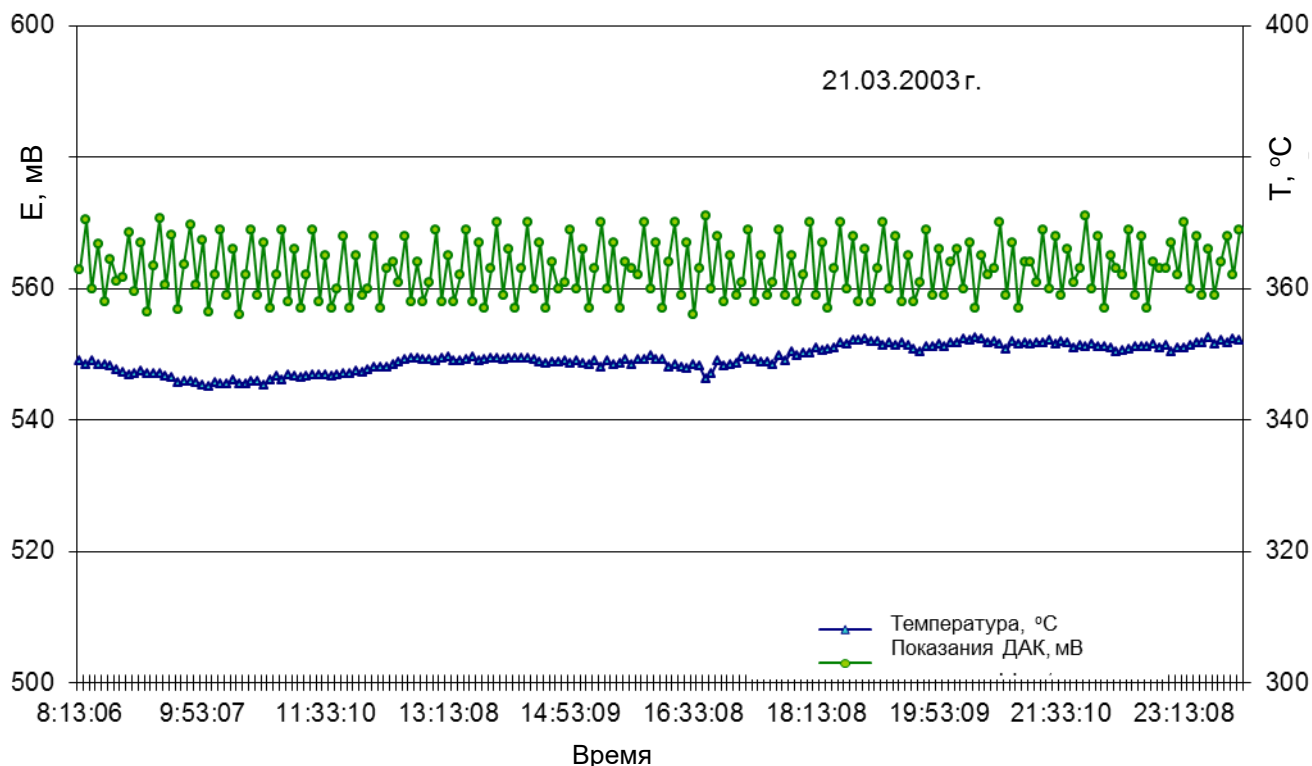


Рисунок 3.12 - Регулирование ТДА кислорода в свинце на статической установке НИКИЭТ при помощи массообменного аппарата «МА-К-01»

Подача кислорода производилась с цикличностью 1 раз за 10 - 15 мин. Производительность массообменного аппарата составила:

$$q_{[\text{O}]} = \frac{\Delta C_{[\text{O}]} \cdot m_{\text{Pb}}}{100 \cdot \tau} = 1 \cdot 10^{-3} (\text{г/ч}). \quad (3.1)$$

В апреле 2003 г. (спустя ~ 400 ч) МА прекратил регулировать ТДА кислорода. Массообменный аппарат был извлечен из установки и отправлен на препарацию. Данная операция показала, что запас PbO в массообменном аппарате полностью был израсходован, хотя засыпки оксида свинца (11 г), исходя из определенной выше производительности МА, должно было хватить на 750 - 1000 ч. По всей вероятности, часть ее была восстановлена при проведении водородной регенерации установки, когда незаполненный свинцом массообменный аппарат находился в газовом объеме установки. При этом также надо учесть режим начальной

пассивации образцов испытываемых сталей и стальных конструкционных материалов новой (ранее не работавшей) установки, в ходе которого, очевидно, и была потрачена часть засыпки PbO (в этом режиме массообменный аппарат был погружен в расплав свинца при 550 °С в течение 8 ч без возможности учета доз растворенного кислорода, отдаваемого МА в расплав).

Затем автором с сортрудниками был изготовлен и смонтирован на вышеуказанной статической установке в НИКИЭТ следующий массообменный аппарат конструкции «МА-К» («МА-К-02») с увеличенной загрузкой сфероидов PbO до 20,7 г. Данное решение позволило полностью завершить (в течение еще ~ 600 ч) требующиеся коррозионные испытания стали 1Х18Н12Т на рассматриваемой статической установке. После этого массообменный аппарат был извлечен из установки и отправлен на препарацию, которая показала, что в реакционной емкости осталось ~ 9,5 г остатков сфероидов из PbO (16 шт. сфероидов было загружено и столько же их осталось в подрастворившемся виде).

В дальнейшем по заказу НИКИЭТ было изготовлено еще 4 МА данного типа.

Таким образом, можно отметить, что:

- впервые для малообъемных (до 10 л) статических установок создан массообменный аппарат, использующий твердофазный метод регулирования заданного диапазона ТДА кислорода;
- показано, что использование массообменных аппаратов типа «МА-К» может обеспечивать требуемый кислородный режим в статических установках на достаточно большой временной базе ~ 1000 ч.

Рекомендация по применению МА типа «МА-К»

Массообменные аппараты «капельного» типа могут быть использованы для регулирования заданного кислородного потенциала в ТЖМТ применительно к малообъемным статическим установкам (до 10 л) при условии обеспечения высоты уровня теплоносителя в установке, достаточной для заполнения МА, и герметичного уплотнения штока массообменного аппарата.

3.3.2 Разработка и обоснование конструкции МА с газлифтным насосом

В 2005 г. при ведущей роли автора был разработан и испытан массообменный аппарат с газлифтным насосом «МА-ГЛН» для статических малогабаритных установок (до 10 л) [94, 135, 136]. Неоспоримое преимущество такого типа МА заключается в отсутствии каких-либо исполнительных механизмов под уровнем расплава. Газодувка миниатюрного вида и аэрозольный фильтр, обеспечивающие работоспособность рассматриваемого массообменного

аппарата в составе той или иной статической малогабаритной установки, расположены за пределами бака с теплоносителем и легко могут быть при необходимости отсечены от газового контура, например для профилактического осмотра или ремонта без разгерметизации установки.

Конструкция и принцип работы массообменного аппарата «МА-ГЛН»

Массообменный аппарат с газлифтным насосом, предназначенный для испытаний на статической установке, представляет собой вертикально расположенный участок трубы $\varnothing 25 \times 2,5$ мм и высотой 130 мм (рисунок 3.13).

Внутри нее на расстоянии 40 мм от верхнего края была расположена решетка с отверстиями $\varnothing 2$ мм для предотвращения всплытия гранул (сфероидов) PbO , расположенных под ней. Снизу они ограничены барботажной камерой, к которой сверху подходила трубка подвода газа $\varnothing 6 \times 1$ мм. Вся конструкция была выполнена из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. В МА было загружено 8,4 г сфероидов оксида свинца.

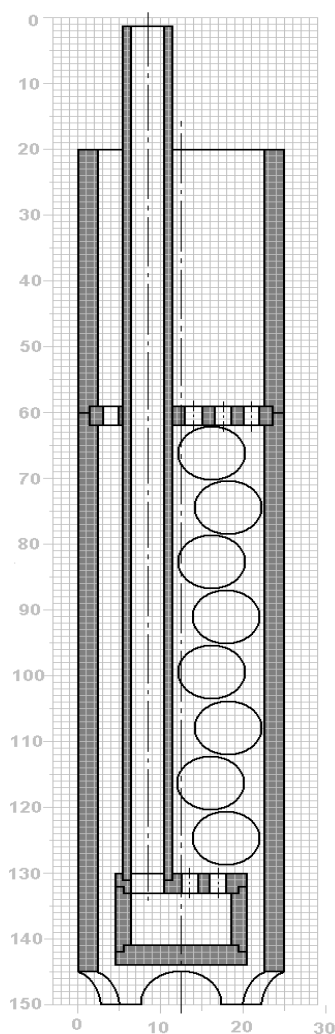


Рисунок 3.13 - Схема массообменного аппарата «МА-ГЛН»

Основные технологические параметры установки для испытания массообменного аппарата с газлифтным насосом «МА-ГЛН»

Для испытания данного массообменного аппарата была изготовлена статическая установка (рисунок 3.14).

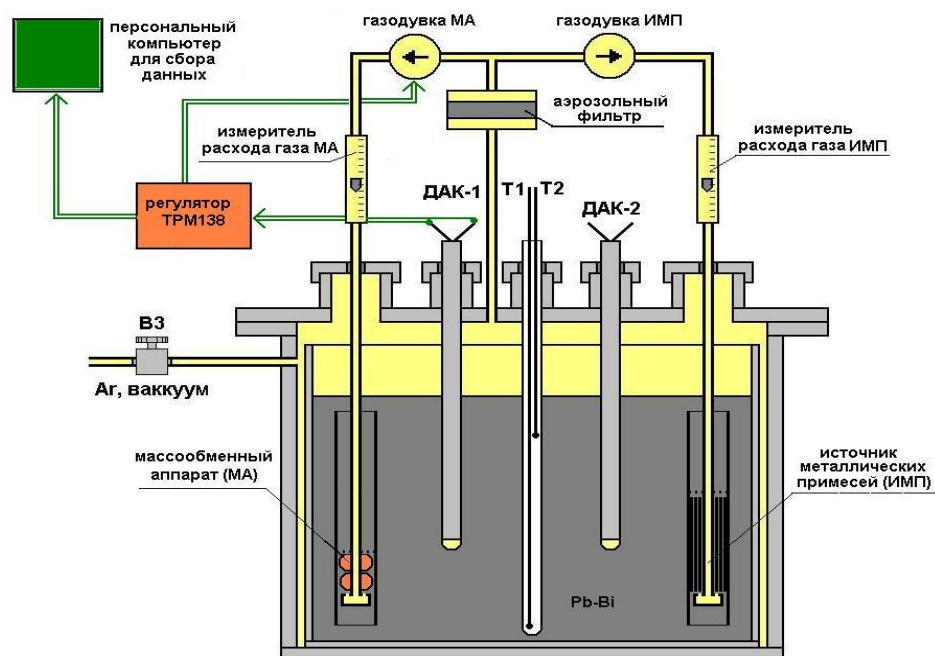


Рисунок 3.14 - Принципиальная схема статической установки для испытания массообменного аппарата с насосом на основе газлифта

Основным узлом данной установки является реакционная емкость (объем ~ 4 л), в которой располагается стакан из нержавеющей стали с объемом теплоносителя Pb-Bi ~ 2 л (20 кг). Сама реакционная емкость помещена в шахтную печь типа «Накал».

Во время испытаний в указанный стакан были помещены массообменный аппарат с газлифтным насосом, источник металлических примесей (ИМП) с аналогичным насосом, 2 датчика активности кислорода капсульного типа, 3 термопары типа (ХА). Забор аргона из реакционной емкости осуществлялся через специальный аэрозольный фильтр при помощи 2 газодувок «ПЭП-3» (максимальная производительность до 2 л/мин при перепаде давления 0,4 кг/см²), запитанных от двух источников питания постоянного тока «Б5-46». Контроль расхода газа осуществлялся 2 измерителями «ИРГ-1000» и одним измерителем «ИРГ-100».

Газодувки, помещенные в собственные герметичные сосуды, измерители расхода газа и аэрозольный фильтр расположены за пределами реакционной емкости и легко могут быть отсечены от газового контура и отремонтированы без разгерметизации установки.

Показания одного ДАК, по которому велось регулирование, считывались иономером «Анион 4100» и поступали на промышленный регулятор «Овен ТРМ 138» для включения и

выключения газодувки МА по заданным уставкам ЭДС ДАК. Данные показания записывались в базу данных персонального компьютера. Показания второго ДАК передавались на иономер «ЭВ-74».

Полученные результаты

После проведения водородной регенерации была осуществлена оценка производительности МА в зависимости от расхода газа, барботируемого через указанное устройство. Изменение расхода осуществлялось при помощи изменения напряжения, подаваемого на газодувку. Эксперименты проводились при постоянной температуре 514 °С (таблица 3.2, рисунки 3.15 и 3.16). Расчет производительности массообменного аппарата проводился по формуле

$$q = [M_{\text{Pb-Bi}} \cdot (C_{\text{к}} - C_{\text{н}})] / (\tau \cdot 100), \text{ г/ч}, \quad (3.2)$$

где: $M_{\text{Pb-Bi}}$ - масса эвтектического сплава Pb-Bi в установке; $C_{\text{к}}$, $C_{\text{н}}$ - конечная и начальная концентрация кислорода в сплаве; τ - время работы газодувки.

Производительность МА зависит от расхода газа нелинейно, имеет Гауссово распределение с ярко выраженным пиком. В свою очередь зависимость расхода газа от подаваемого напряжения на газодувку носит линейный характер. В связи с полученными результатами было принято решение проводить дальнейшие эксперименты при максимальной производительности массообменного аппарата, соответствующей напряжению $U = 6 \text{ В}$, подаваемому на газодувку.

Таблица 3.2 - Определение производительности массообменного аппарата «МА-ГЛН»

U _{газодувки} , В	Q _{газа} , мл/мин	τ , с	Е, мВ		C _[O] , % мас.		q _[O] , г _[O] /ч
			E _н	E _к	C _н	C _к	
7,5	337	120	381	273	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
7,0	296	120	372	270	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
6,5	250	90	370	272	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
6,0	196	40	371	281	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
5,5	158	76	373	276	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
5,0	80	360	370	297	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$

По кривым раскисления, снятым после каждого эксперимента (при неработающем ИМП), было определено потребление кислорода в установке - $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ г/ч}$.

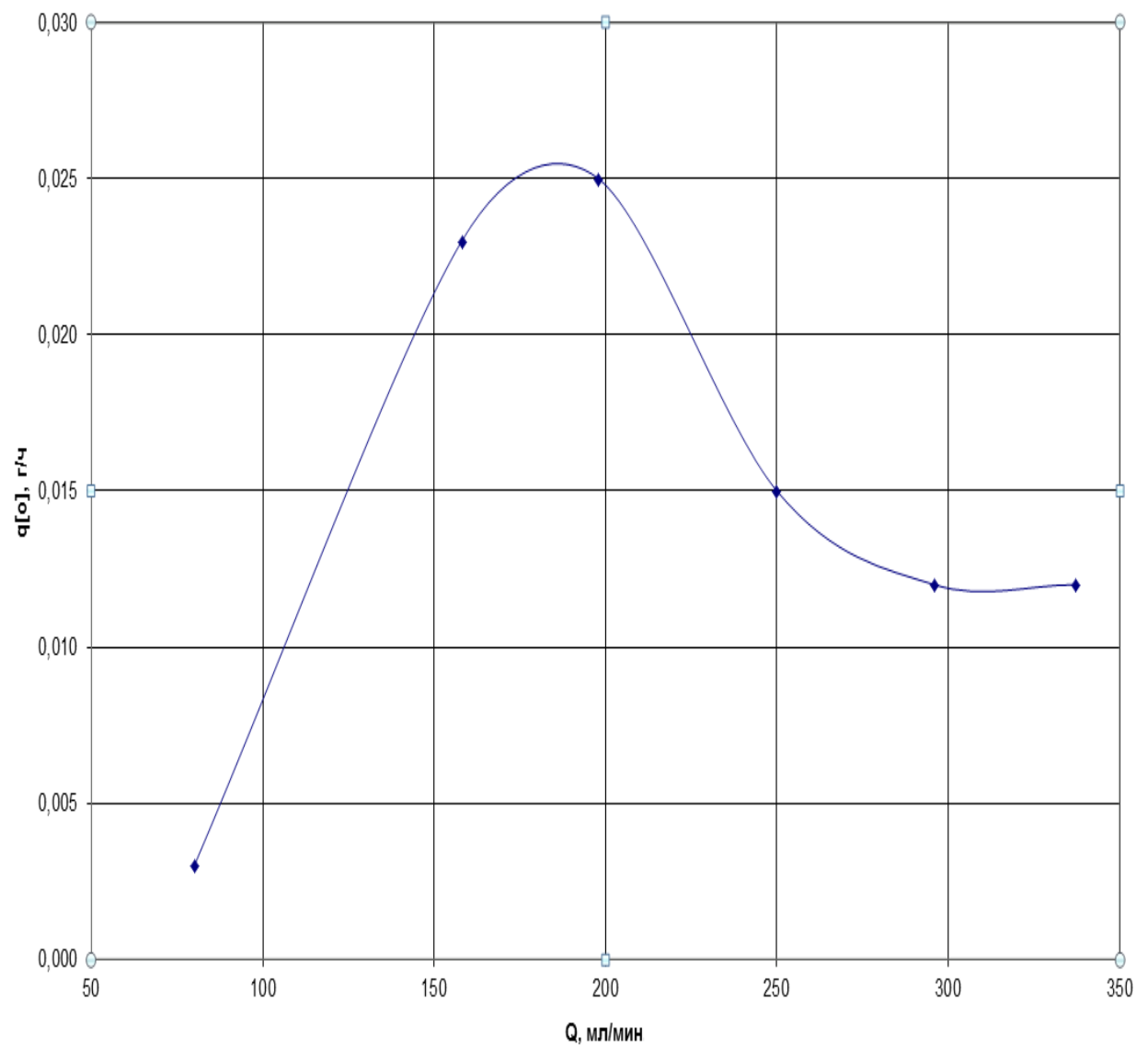


Рисунок 3.15 - Производительность массообменного аппарата «МА-ГЛН» в зависимости от расхода газа

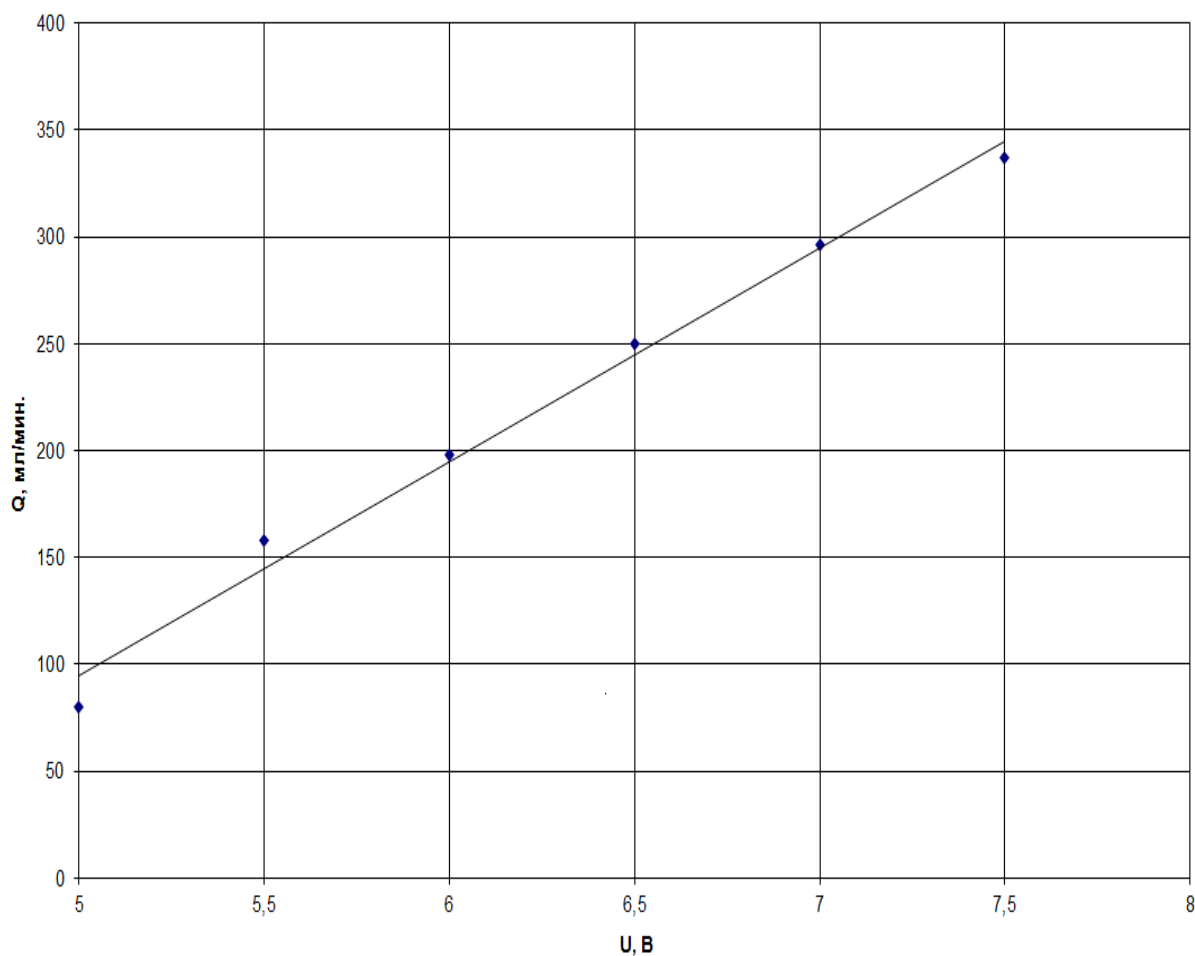


Рисунок 3.16 - Зависимость расхода газа газодувки от подаваемого на нее напряжения

Проведенные испытания с обычным промышленным релейным регулятором показали, что данный МА уверенно поддерживает заданные диапазоны по показаниям ДАК. Эксперименты преимущественно проводились при температуре ~ 500 °С, но также были испытания при 380 и 450 °С.

Регулирование осуществлялось в двух диапазонах концентраций примеси растворенного кислорода в ТЖМТ: $(1 - 3) \cdot 10^{-6}$ % мас. и $(1 - 3) \cdot 10^{-7}$ % мас.

Достигнута точность регулирования ± 2 мВ на уставке ЭДС ДАК = 276 мВ при температуре 500 °С ($C_{[O]} = (1,62 - 2,77) \cdot 10^{-6}$ % мас.) (рисунки 3.17 и 3.18).

Эксперименты проводились при работающем и отключенном источнике металлических примесей. Общее время испытаний составило ~ 600 ч.

На рисунке 3.17 изображен эксперимент по поддержанию заданного кислородного режима установки $C_{[O]} = (1,0 - 3,0) \cdot 10^{-7}$ % мас. Для выполнения поставленной задачи внутри заданного диапазона были выбраны более узкие уставки для включения и выключения газодувки $C_{[O]} = (1,58 - 2,89) \cdot 10^{-7}$ % мас. За счет естественного раскисления теплоносителя

(самопроизвольного уменьшения содержания кислорода в теплоносителе за счет внутренних физико-химических процессов контура) значения концентрации примеси растворенного кислорода в ТЖМТ повышались, по достижении верхней уставки $C_{[O]} = 1,58 \cdot 10^{-7} \% \text{ мас.}$ автоматизированная система включила газодувку и начала поддерживать заданный кислородный режим. По истечении 13 ч система была отключена, и за счет естественного раскисления теплоноситель (по показаниям ДАК) вышел из заданного диапазона кислородного потенциала, что еще раз доказывает необходимость применения массообменных аппаратов в установках с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями.

На рисунке 3.18 изображена в более крупном масштабе часть кривой регулирования на уставках $C_{[O]} = (1,5 - 2,5) \cdot 10^{-7} \% \text{ мас.}$ Хорошо видна повторяемость включения и отключения компрессора 1 раз за ~ 30 мин. Причем перерегулирования не происходило.



Рисунок 3.17 - Поддержание заданного кислородного режима в статической установке
ГНЦ РФ – ФЭИ с помощью МА-ГЛН (2005 г.)

Применение МА с газлифтным насосом на установках с объемом ТЖМТ более 10 л

Впоследствии конструкция устройства «МА-ГЛН» была автором модернизирована (в части увеличения объема РЕ с гранулированной засыпкой оксида свинца) и прошла испытания на циркуляционном стенде «ТТ-2М» (объем Pb-Bi - 200 л). Полученные результаты подтвердили реальную возможность поддержания заданного кислородного режима на установках с большим объемом теплоносителя (рисунок 3.19).

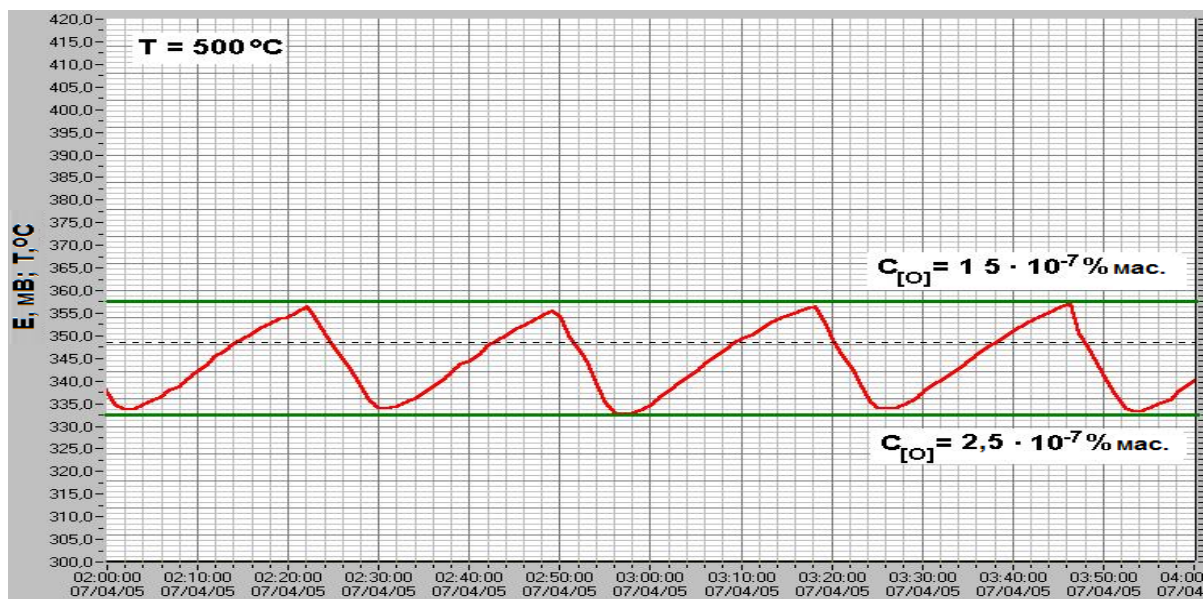


Рисунок 3.18 - Кривая регулирования на уставках $C_{[O]} = (1,5 - 2,5) \cdot 10^{-7} \% \text{ мас.}$ в процессе поддержания заданного кислородного режима в статической установке ГНЦ РФ – ФЭИ с помощью МА-ГЛН (2005 г.)

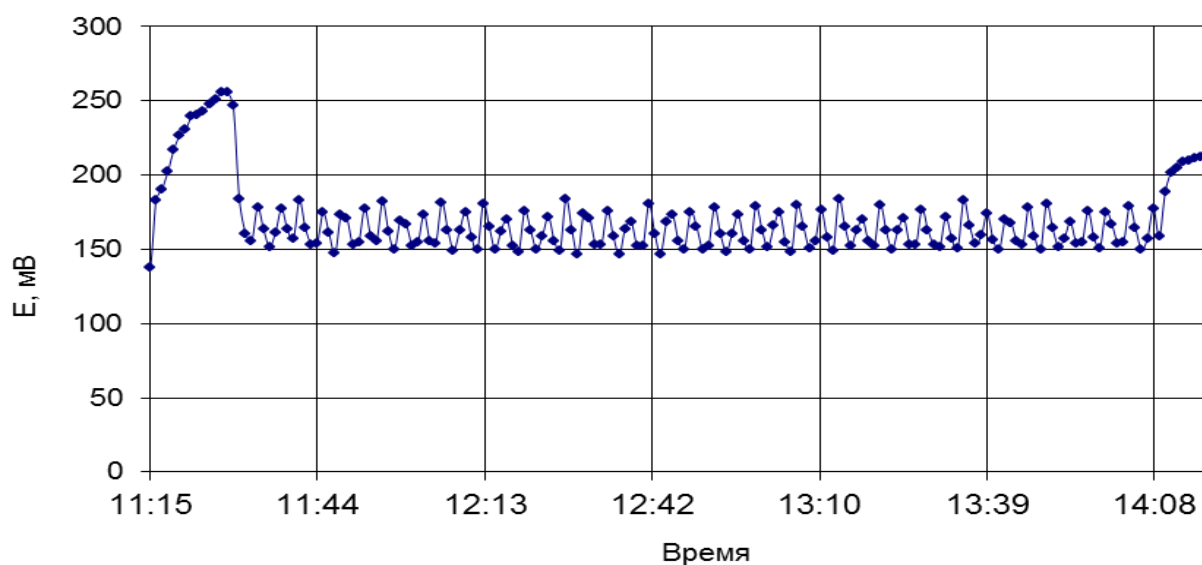


Рисунок 3.19 - Поддержание ТДА кислорода в Pb-Bi на уровне 150 - 180 мВ с помощью массообменного аппарата «МА-ГЛН» (стенд «ТТ-2М», 2005 г.)

Рекомендации по применению МА с газлифтным насосом

Данные массообменные аппараты наилучшим образом подходят для оснащения малогабаритных статических установок.

Эксперименты, проведенные автором с коллегами на циркуляционном стенде «ТТ-2М», показали, что МА с насосом на основе газлифта могут использоваться и на более крупных циркуляционных стендах, однако для них должны быть подобраны герметичные с регулируемой производительностью газодувки.

3.4 Разработка и обоснование конструкций МА с внутренним нагревателем для циркуляционных стендов ГНЦ РФ – ФЭИ, НИКИЭТ, ЦНИИ КМ «Прометей», ИРМ

3.4.1 Варианты МА петлевого исполнения с одним встроенным и одним внешним нагревателями для стенда «СМ-2» ГНЦ РФ – ФЭИ (с анализом результатов их испытаний)

В 2000 г. в рамках работ по обоснованию реакторной установки «БРЕСТ-ОД-300» в ГНЦ РФ – ФЭИ с участием автора был разработан массообменный аппарат «МА-1» для поддержания заданных уровней ТДА растворенного кислорода в свинцовом теплоносителе [137, 138]. Это было сделано в связи с началом проведения предварительного этапа коррозионных испытаний образцов сталей по программе «БРЕСТ-ОД-300» на стенде «СМ-2» материаловедческого отделения ГНЦ РФ – ФЭИ и необходимостью обеспечения кислородного режима в ходе данных испытаний [21].

В ходе проведения коррозионных испытаний на стенде «СМ-2» кроме решения основной задачи - обоснования стойкости конструкционных материалов решалась также задача предварительной отработки метода поддержания требуемых уровней ТДА кислорода в свинцовом теплоносителе с использованием массообменного устройства с твердофазным окислителем.

Указанную конструкцию массообменного аппарата (описание будет приведено ниже) следует рассматривать как сугубо экспериментальную, разработанную специально для стенда «СМ-2» и не являющуюся конструктивным прототипом МА для установки «БРЕСТ-ОД-300». Вместе с тем её использование помогло не только обеспечить заданные уровни содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинце, но и дать важные для проведения последующих этапов разработки МА данные по кинетике растворения PbO в данном теплоносителе.

Целью данной экспериментальной работы [21, 100] было доказательство возможности поддержания ТДА кислорода в заданном диапазоне в течение длительного периода времени при циркуляции свинцового теплоносителя в контуре указанного стенда.

Основные технологические параметры стенда «СМ-2»:

- рабочая температура в контуре – 400 - 650 °С;
- расход теплоносителя по основному контуру – до 5 м³/ч;
- теплоноситель – Pb;
- объем теплоносителя – до 80 л.

Контролируемыми параметрами при проведении испытаний на стенде «СМ-2» являлись:

- температурный режим контура;
- расход теплоносителя по основному контуру и через рабочий участок с массообменным аппаратом;
- мощность обогрева реакционной емкости МА внутренним нагревателем;
- температура на входе и выходе из массообменного аппарата и распределение температур в рабочем объеме МА.

Технологическая схема циркуляционного стенда «СМ-2» со свинцовым теплоносителем представлена на рисунке 3.20. Стенд предназначен для проведения коррозионных испытаний конструкционных материалов в среде жидкого свинца при температурах до 650 °С.

Циркуляционный контур данного стенда состоит из центробежного насоса, основного нагревателя, холодильника «Баян», двух промежуточных рекуператоров, запорной арматуры и средств контроля за тепловыми и расходными параметрами, выводящимися на компьютер. «Горячая» часть контура выполнена из нержавеющей стали ЭИ-732, а «холодная» из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Контроль за ТДА в контуре осуществлялся тремя датчиками активности кислорода типа «ДАК-45».

Параметры эксперимента на стенде «СМ-2»:

- зачетное время непрерывной работы – 1000 ч;
- максимальная температура (рабочий участок с образцами испытываемой стали) – 650 °С;
- минимальная температура (холодильник, циркуляционный насос) – 400 °С;
- скорость теплоносителя – 1-2 м/с;
- диапазон заданных значений ТДА кислорода в Pb (Е, ЭДС ДАК) – 469-496 мВ при $T = 650\text{ °С}$ ($C_{[O]} = 1 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-7}$ % мас.);
- формулы для расчета $C_{[O]}$ и $a_{[O]}$ по показаниям ЭДС ДАК (Е):

$$\lg C_{[O]} = 3,286 - [(0,389 + E)/(9,917 \cdot 10^{-5} \cdot T)]; \quad (3.3)$$

$$\lg a_{[O]} = - 0,1519 + [(0,131 - E)/(9,917 \cdot 10^{-5} \cdot T)]. \quad (3.4)$$

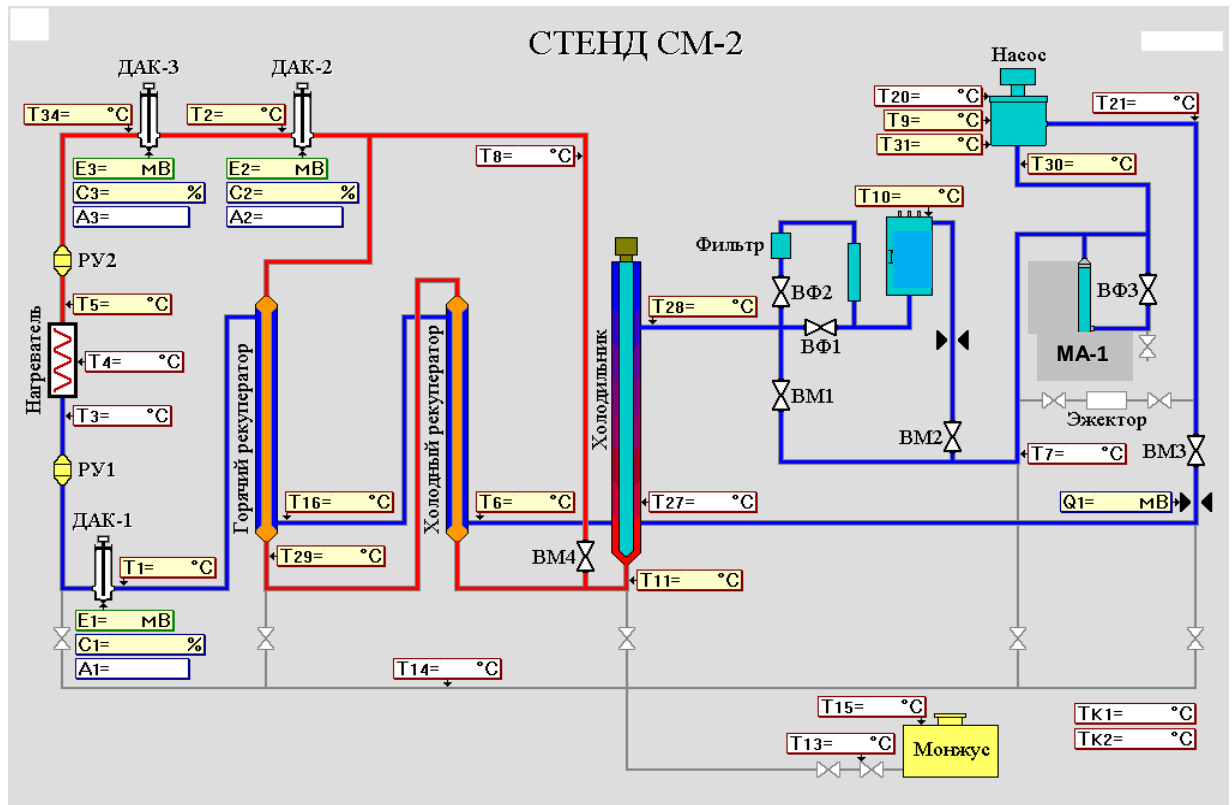
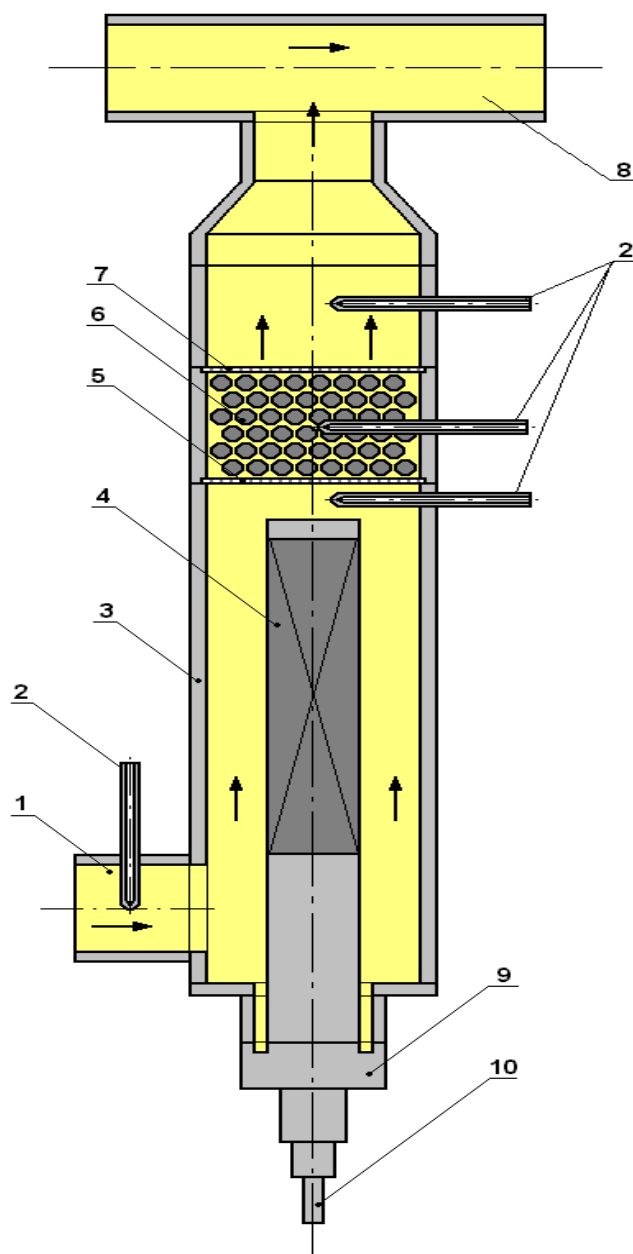


Рисунок 3.20 - Принципиальная схема стенда «СМ-2»

Конструкция и принцип работы массообменного аппарата «МА-1»

Как уже было указано выше, для обеспечения поддержания заданного диапазона ТДА в свинцовом теплоносителе стенда «СМ-2» был разработан и изготовлен массообменный аппарат петлевого типа «МА-1» (рисунок 3.21), который был установлен на байпасной линии, вмонтированной в трубу основного контура, в той его части, которая расположена на всасе циркуляционного насоса стенда «СМ-2» (рисунок 3.22).

Верхнее плечо байпаса вварено в трубу основного контура через тройник. Для организации обратного тока теплоносителя через байпас его нижнее плечо вварено в эжектор, расположенный на трубе основного контура. На нижнем плече байпаса расположена петля, включающая в себя на подъемном участке реакционную емкость испытываемого массообменного аппарата. Расход теплоносителя через петлю с устройством «МА-1» регулируется вентилем ВМ2, а расход теплоносителя через весь байпас - вентилем ВМ1.



1 - входной патрубок; 2 - термопара; 3 - корпус; 4 - греющая часть внутреннего нагревателя;
 5 - нижняя сетка; 6 - засыпка из сфероидов PbO; 7 - верхняя сетка; 8 - выходной патрубок;
 9 - место крепления внутреннего нагревателя; 10 - встроенная термопара внутреннего
 нагревателя

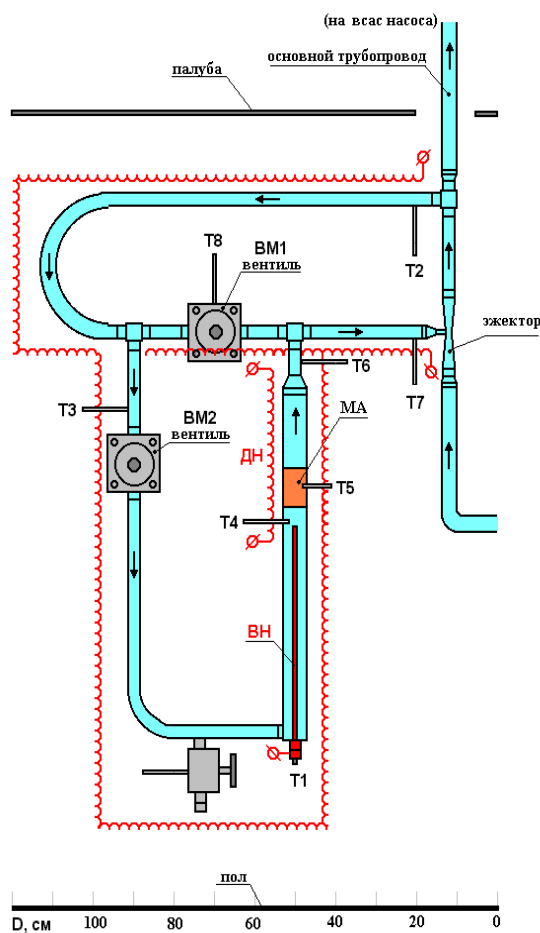
Рисунок 3.21 - Принципиальная схема массообменного аппарата «МА-1»

Массообменный аппарат «МА-1» сконструирован таким образом, чтобы иметь возможность подобрать наиболее подходящий режим для выполнения поставленной задачи по поддержанию заданного диапазона ТДА. При этом имелось в виду, что при эксплуатации стенда (в процессе подготовки и проведения коррозионных испытаний) могут возникнуть как ситуации, требующие оперативной подачи больших потоков (до 1 г/ч) растворенного кислорода, так и ситуации, при которых необходимо тонкое регулирование кислородного потенциала

теплоносителя за счет обеспечения минимальных, сравнимых с кислородным фоном контура, скоростей подачи растворенного кислорода.

Основным режимом работы данного массообменного аппарата является управление ТДА кислорода в контуре при помощи внутреннего электрического нагревателя (ВН), предназначенного для создания конвективного расхода через реакционную емкость МА и повышения в ней температуры до 600 °С.

На байпасе равномерно намотан нерегулируемый электрический нагреватель, поддерживающий на всем участке температуру 400 – 420 °С. Для резкого увеличения количества кислорода в теплоносителе может кратковременно приоткрываться вентиль ВМ1.



ВН - внутренний и ДН - дополнительный нагреватели

Рисунок 3.22 - Схема и внешний вид байпаса с массообменным аппаратом «МА-1» на стенде «СМ-2» (2000 г.)

На месте расположения МА, поверх нерегулируемого электрического нагревателя наложен дополнительный электрический нагреватель (ДН), предназначенный для повышения

температуры в зоне реакционной емкости массообменного аппарата до 560 °С. ДН может быть использован в случае выхода из строя ВН.

Другими режимами работы МА могут являться различные комбинации из первых трех.

Полученные результаты

После заполнения стенда свинцом была начата циркуляция при изотермическом режиме $T \sim 425$ °С. Затем была проведена эжекционная водородная регенерация теплоносителя, при которой одновременно проводились пуско-наладочные работы с массообменным аппаратом «МА-1».

Общее время водородной регенерации составило ~ 250 ч. Массообменный аппарат из этого времени испытывался ~ 25 ч. После слива теплоносителя в монжус была проведена фотосъемка реакционной емкости в рентгеновских лучах (см. подраздел 3.4.5), которая показала, что сфероиды оксида свинца не изменили своей формы и заполняют весь ее объем.

Регулирование ТДА свинцового контура при помощи изменения расхода теплоносителя через массообменный аппарат «МА-1»

После врезки двух рабочих участков с образцами-свидетелями из стали ЭП-823 и заполнения стенда «СМ-2» свинцовым теплоносителем была начата циркуляция по основному контуру (без циркуляции через байпас с массообменным аппаратом «МА-1») в изотермическом режиме $T \sim 425$ °С с водородной регенерацией (~ 25 ч). По достижении значения ЭДС = 305 мВ эжекция водорода была прекращена, а стенд был переведен в неизотермический режим $T_{\max} = 650$ °С, $T_{\min} = 400$ °С. За последующие 24 ч контур раскислился до верхнего заданного режима 495 мВ. Средняя скорость потребления контуром кислорода составила $3 \cdot 10^{-3}$ г[O]/ч. В виду этого было принято решение о вводе массообменного аппарата в работу (рисунок 3.23). Вначале осуществлялось регулирование при помощи изменения расхода через устройство «МА-1».

Такой тип регулирования ТДА продолжался в течение ~ 170 ч. Он показал возможность поддержания заданных параметров концентрации кислорода в расплаве. Так как температура в рабочей емкости массообменного аппарата «МА-1» достаточно велика (400 °С), что способствует уже относительно хорошей кинетике растворения твердофазного PbO в свинце, то даже небольшое увеличение расхода через массообменный аппарат приводит к резкому падению ЭДС датчика активности кислорода, расположенного в тракте циркуляции теплоносителя после МА.

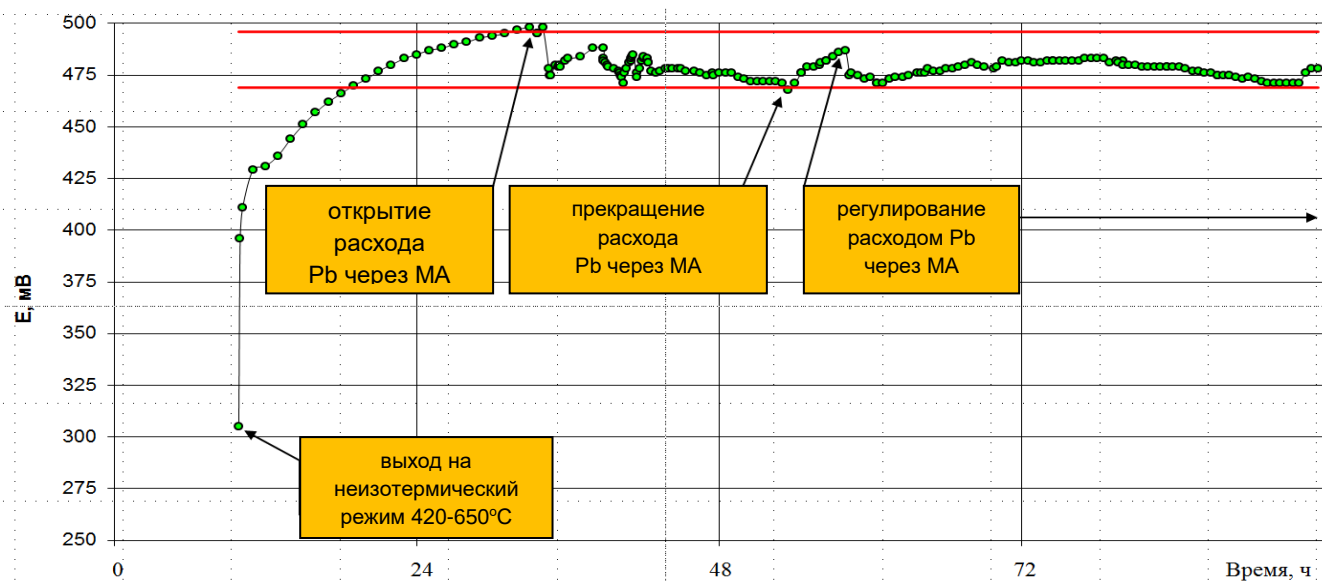


Рисунок 3.23 - Кривая естественного раскисления стенда «СМ-2» при переходе на неизотермический режим и начало регулирования концентрации кислорода в теплоносителе при помощи МА

Недостатком данного типа регулирования была невозможность постоянного поддержания необходимого расхода расплава свинца через МА. Это обусловлено тем, что поскольку требуемые расходы теплоносителя через массообменный аппарат «МА-1» для заданного диапазона ЭДС ДАК (ТДА кислорода) очень малы (1-10 л/ч), то запорная арматура не могла их точно обеспечить. Поэтому приходилось приоткрывать вентиль и по достижении нижнего предела ТДА кислорода закрывать его, ожидая пока, что за счет естественного раскисления контура ТДА кислорода не поднимется к верхней границе диапазона. То есть работа массообменного аппарата в указанной схеме осуществлялась в дискретном режиме и требовала постоянного внимания оперативного персонала.

Регулирование ТДА кислорода свинцового контура при помощи нагревателей массообменного аппарата «МА-1»

После 170 ч регулирования ТДА кислорода контура при помощи расхода теплоносителя через реакционную емкость массообменного аппарата «МА-1» был осуществлен переход на регулирование при помощи нагревателей данного массообменного аппарата. Вентиль ВМ2 был закрыт, а циркуляция осуществлялась через верхнее плечо байпаса (ВМ1 - открыт).

В начале данного этапа эксперимента было предпринято регулирование активности кислорода при помощи ДН. Одновременно с ЭДС ДАК контролировались:

- подогрев теплоносителя в реакционной емкости по отношению к температуре теплоносителя в основном контуре;

- напряжение и ток нагревателя ДН.

Включение нагревателя вызывало подогрев теплоносителя в реакционной емкости массообменного аппарата «МА-1», в камере над ним и создание конвекционного расхода через рассматриваемое устройство. Величина подогрева, требуемого для поддержания заданного диапазона ТДА кислорода, составляла 75-100 °С. Отмечена зависимость уменьшения ЭДС ДАК контура от увеличения величины подогрева устройства «МА-1» (рисунок 3.24). Данный тип регулирования осуществлялся в течение ~ 120 ч.

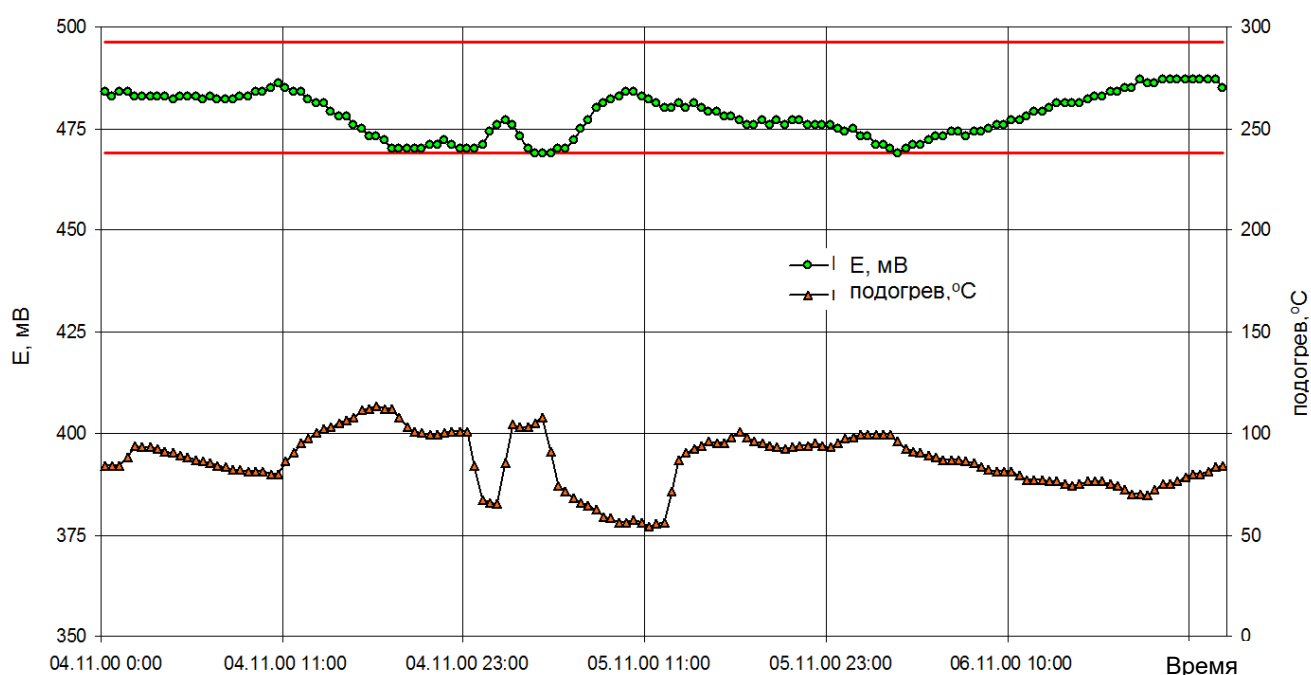


Рисунок 3.24 - Зависимость значений ЭДС ДАК в контуре стенда «СМ-2» от величины подогрева реакционной емкости массообменного аппарата

Последние 720 ч регулирование ТДА контура осуществлялось при помощи внутреннего нагревателя ВН массообменного аппарата. Вместе с ЭДС ДАК контролировались: подогрев теплоносителя в реакционной емкости по отношению к температуре теплоносителя в основном контуре, напряжение и ток нагревателя ВН. Включение нагревателя вызывало подогрев теплоносителя в камере под реакционной емкостью массообменного аппарата «МА-1» и создание конвекционного расхода через рассматриваемое устройство более горячего теплоносителя, чем в случае с дополнительным электрическим нагревателем. Увеличение величины подогрева в массообменном аппарате «МА-1» вызывало уменьшение ЭДС ДАК (E). Плавность и удобство регулирования окислительного потенциала в ТЖМТ с помощью такой конструкции МА позволили через 50 ч поддержания диапазона $E = 469 - 496$ мВ ($\Delta E = 27$ мВ) обеспечить переход на более узкий диапазон $E = 480 - 490$ мВ ($\Delta E = 10$ мВ) (рисунок 3.25).

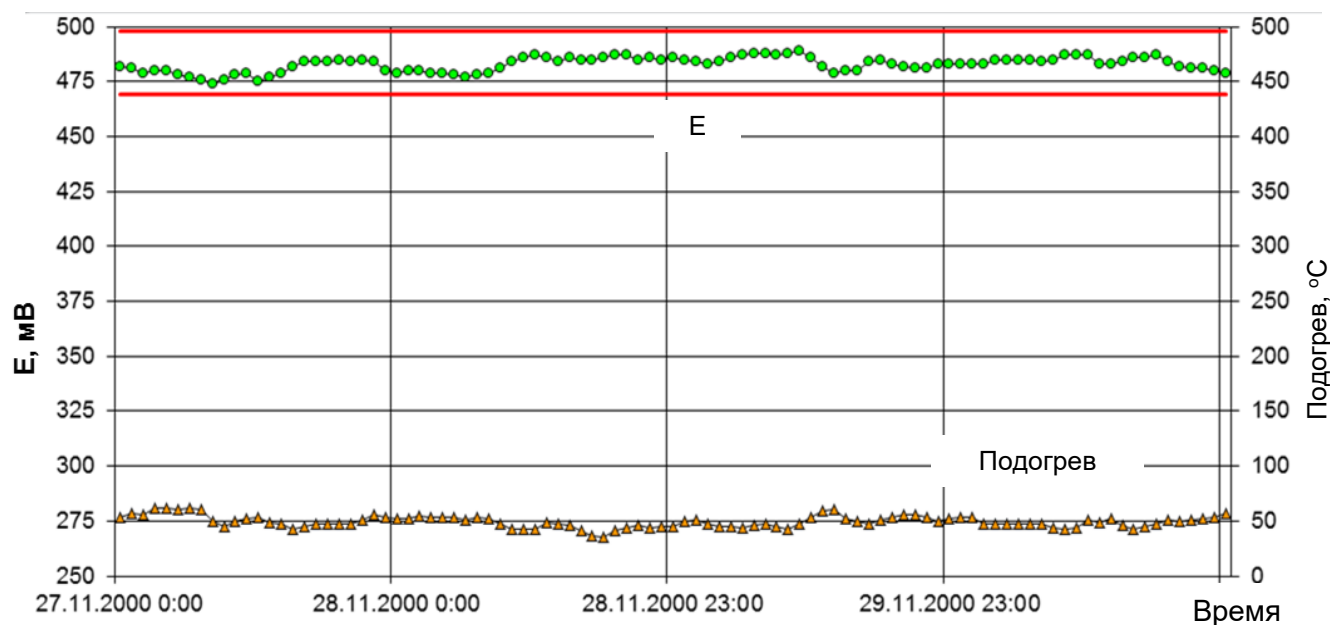


Рисунок 3.25 - Поддержание активности кислорода на стенде «СМ-2» при помощи внутреннего электрического нагревателя

Величина подогрева, требуемого от ВН для поддержания заданного диапазона ТДА кислорода, была меньше, чем в случае с нагревателем ДН и составляла 45 - 65 °С, что достигалось при использовании не более 10 % от мощности нагревателя ВН. Запас по мощности ВН и по максимальной температуре в реакционной емкости массообменного аппарата «МА-1» (600 °С) позволяет утверждать, что в случае резкого раскисления данный МА позволит удерживать требуемый диапазон ТДА кислорода.

Регулирование при помощи нагревателей массообменного аппарата (ВН, ДН) характеризуется плавностью и тонкостью регулирования, отсутствием дискретности и возможностью поддержания заданного диапазона ТДА на очень малых концентрациях кислорода в течение длительного времени.

Таким образом, впервые экспериментально была доказана возможность использования твердофазного метода для регулирования и поддержания заданного диапазона содержания (ТДА) кислорода при проведении длительных коррозионных испытаний в контуре со свинцовым теплоносителем. С помощью массообменного аппарата с твердофазным оксидным источником растворенного кислорода обеспечено поддержание заданной концентрации кислорода в диапазоне $C_{[O]} = 1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7} \% \text{ мас.}$ ($E = 469 - 496 \text{ мВ}$) в свинцовом циркуляционном контуре при $T_{\max} = 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\min} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1016 ч (рисунок 3.26). После окончания эксперимента МА был демонтирован из состава стенда. Далее была проведена ревизия его реакционной емкости (см. подраздел 3.4.5).

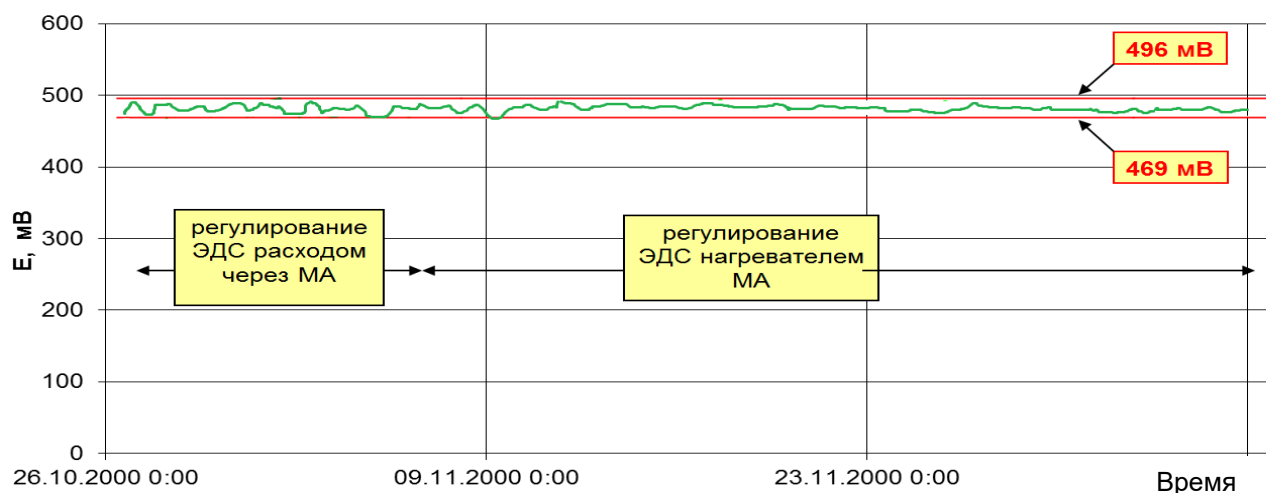


Рисунок 3.26 - Поддержание ТДА кислорода на стенде «СМ-2» в 2000 г. при помощи массообменного аппарата в течение 1016 ч

Применение других МА конвекционного типа с внутренним нагревателем на стенде «СМ-2»

В 2001 г. были продолжены коррозионные испытания на указанном стенде, но был выбран другой диапазон концентрации кислорода $E = 405 - 455$ мВ в свинцовом циркуляционном контуре при $T_{\max} = 650$ °С, $T_{\min} = 400$ °С (в течение 1000 ч).

Новый массообменный аппарат «МА-1М» был установлен на линии основного контура, в той его части, которая расположена на всасе циркуляционного насоса стенда «СМ-2» (рисунок 3.27). Он был изготовлен при ведущей роли автора на основе хорошо себя зарекомендовавшей конструкции в испытаниях 2000 г.

Отличие массообменного аппарата «МА-1М» от прототипа заключается в том, что на нижнем плече трубы основного контура расположена петля, включающая в себя на подъемном участке реакционную емкость устройства «МА-1М», заполненную сфероидами из оксида свинца (0,85 кг). Основным режимом работы данного массообменного аппарата является управление ТДА кислорода при помощи внутреннего электрического нагревателя, предназначенного для создания конвективного расхода через реакционную емкость устройства «МА-1М» и повышения в ней температуры.

Как и в кампании 2000 г. регулирование осуществлялось управлением мощностью внутреннего нагревателя без открытия вентиля ВМ1. Плавность и тонкость регулирования работы массообменного аппарата позволили выдержать необходимый диапазон ТДА (рисунок 3.28).

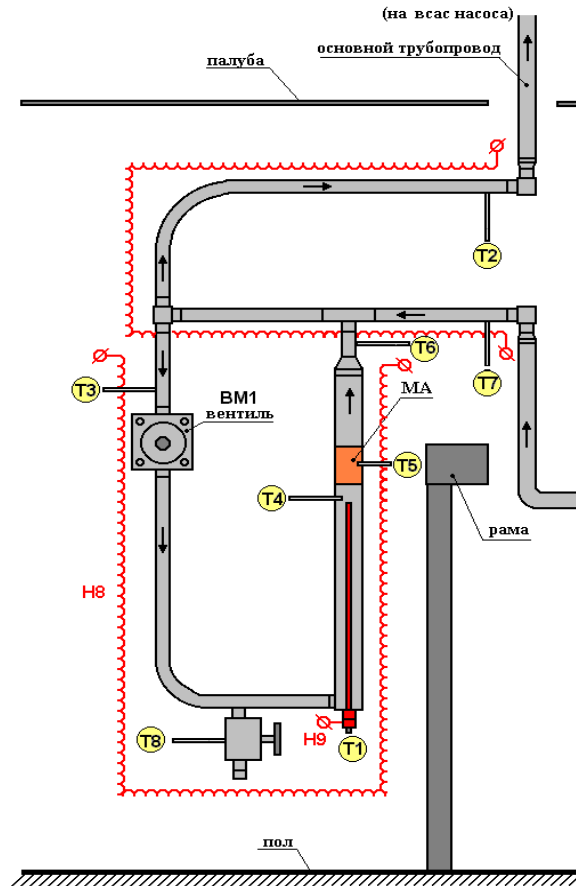


Рисунок 3.27 - Принципиальная схема массообменного аппарата «МА-1М» на стенде «СМ-2» (2001 г.) (Т1...Т8 - термопары; Н8 - внешний и Н9 - внутренний нагреватели)

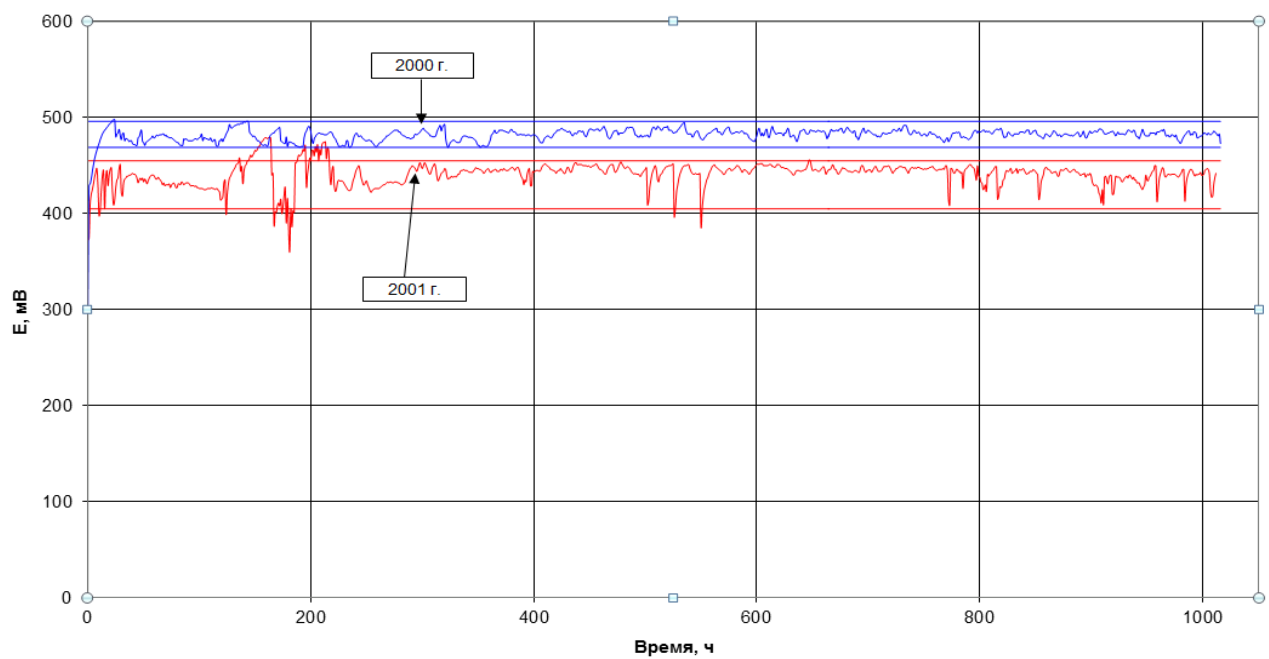


Рисунок 3.28 - Поддержание заданных диапазонов ТДА кислорода на стенде «СМ-2» в 2000 и 2001 г.г.

После окончания кампании была проведена прямая ревизия реакционной емкости массообменного аппарата «МА-1М», так же как после кампании 2000 г. с МА конструкции «МА-1». Она показала, что потеря массы PbO в устройстве составила 134,7 г (16 % мас. от первоначальной загрузки). Это позволило оценить величину поданного в контур кислорода за всю кампанию (1008 ч) $\sim 9,7$ г или $9,7 \cdot 10^{-3}$ г/ч.

В 2002 г. на стенде «СМ-2» был установлен массообменный аппарат «МА-02-01» (реакционная емкость его была заполнена сфероидами из оксида свинца массой 1,734 кг). МА также уверенно поддерживал заданный кислородный режим до остановки стенда (по достижении 5000 ч зачетной работы (коррозионных испытаний стали ЭП-823 в жидком свинце) для плановой отсадки образцов стали ЭП-823) [127, 128].

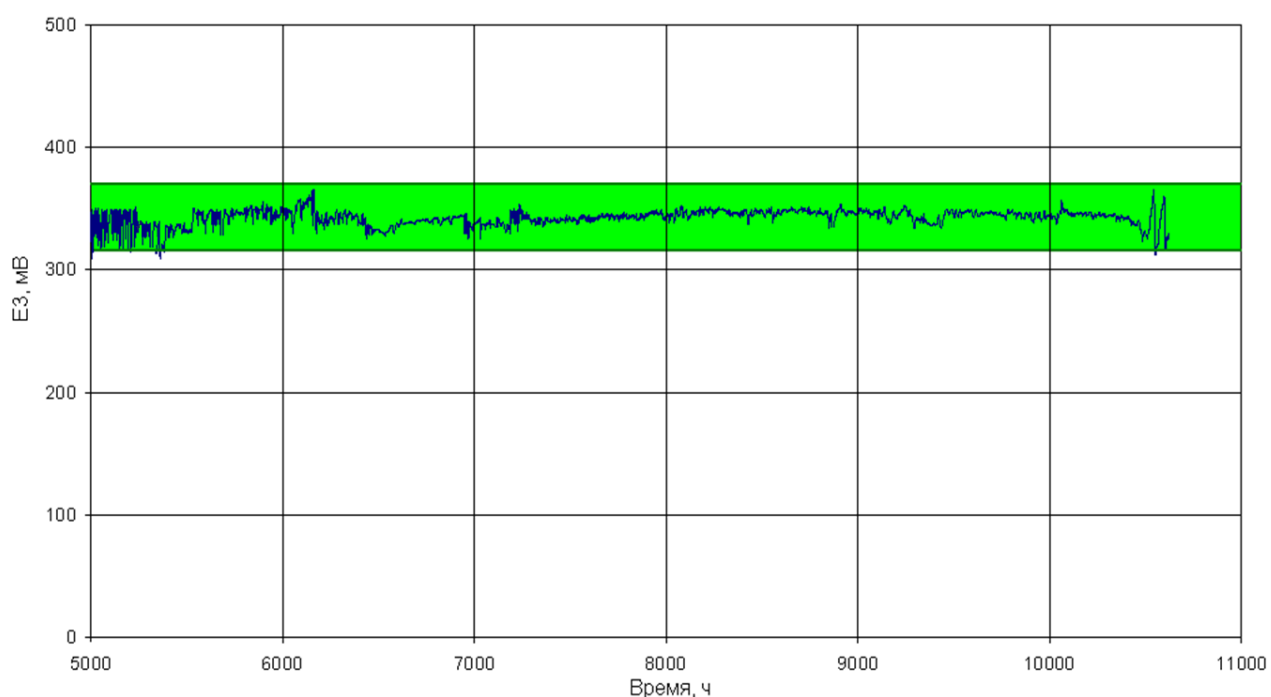


Рисунок 3.29 - Показания ДАК-3 ($t = 540$ °C) при проведении коррозионных испытаний на стенде «СМ-2» за период 30.01.2003 - 18.12.2003 г.

Можно констатировать, что впервые на циркуляционном стенде со свинцовым теплоносителем получен опыт успешного регулирования очень узкого заданного уровня ТДА кислорода в свинцовом теплоносителе при использовании твердофазного метода на большой временной базе - 5000 ч.

Таким образом, можно уверенно утверждать, что разработанная конструкция массообменного аппарата «МА-02-01» достаточно удачна для её применения на экспериментальных циркуляционных стендах с теплоносителями Pb или Pb-Bi.

Одновременно можно так же отметить *факт надежной работы использовавшегося в МА разработанного внутреннего нагревателя на разных режимах (5 - 40 % от максимальной мощности) в течение времени более 7000 ч*, так как он также работал в составе массообменных аппаратов «МА-1» и «МА-1М» в кампаниях предварительных коррозионных испытаний на стенде «СМ-2» в 2000 и 2001 г.г.

В 2003 г. были продолжены коррозионные испытания на циркуляционном стенде «СМ-2». Массообменный аппарат «МА-02-01», проработавший ~ 5500 ч, был демонтирован для препарации (см. её результаты в п. 3.4.5), а на его место поставлено созданное автором с коллегами новое устройство «МА-02-03» [98, 99].

В конструкции устройства «МА-02-03» было уменьшено расстояние от верхней решетки реакционной емкости до трубы основного контура с 200 мм до 80 мм. Данное решение обусловлено необходимостью уменьшения общей длины массообменного аппарата, а также величины подогрева для создания конвекционного расхода через РЕ. Загрузка из оксида свинца составила 1,4 кг.

Основным режимом работы данного массообменного аппарата также являлось управление ТДА кислорода при помощи внутреннего электрического нагревателя, создающего конвективный расход через реакционную емкость МА.

30 января 2003 г. был осуществлен запуск стенда «СМ-2» для продолжения проведения коррозионных испытаний.

После проведения начальной водородной регенерации был запущен массообменный аппарат «МА-02-03», который проработал всю кампанию (в течение ~ 5000 ч) до 18 декабря 2003 г. (кроме кратковременных остановок).

Массообменный аппарат «МА-02-03» уверенно поддерживал требуемые значения концентрации растворенного кислорода в свинцовом теплоносителе (рисунки 3.29 и 3.30) [139]. Расход через реакционную емкость МА регулировался только за счет конвекции, создаваемой при помощи внутреннего нагревателя массообменного аппарата. Кислородный режим в контуре поддерживался близким к изоконцентрационному (рисунок 3.31).

Действительно, как и ожидалось, удалось снизить температуру подогрева реакционной емкости за счет уменьшения расстояния от ее выхода до трубы циркуляции свинца в байпасе стенда «СМ-2».

Автором была проведена оценка потребления кислорода на стенде «СМ-2» по кривым раскисления (таблица 3.3).

Исходя из того, что первоначальная загрузка твердофазного окислителя составляла 1,4 кг, было принято решение не вырезать массообменный аппарат из состава стенда и продолжить его эксплуатацию в 2004 г.

Таблица 3.3 - Потребление кислорода на стенде «СМ-2» (кампания 2003 г.)

Дата	E_n , мВ	E_k , мВ	C_n , % мас.	C_k , % мас.	τ , ч	$\Delta E/\tau$, мВ/ч	$q_{[O]}$, г[O]/ч
03-04. 02.2003	287	340	$8,02 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	13,5	3,9	$3,1 \cdot 10^{-3}$
16-18. 12.2003	287	340	$8,02 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	28,5	1,9	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Здесь: E_n , E_k - начальная и конечная ЭДС ДАК-3; C_n , C_k - начальная и конечная концентрация кислорода, соответственно; τ - время раскисления; $q_{[O]}$ - величина скорости потребления кислорода контуром стенда «СМ-2».

Общее время регулирования содержания кислорода в свинцовом теплоносителе при помощи МА с внутренним и внешним нагревателями на стенде «СМ-2» в 2000 - 2004 г.г. составило ~ 15000 ч (рисунок 3.32).

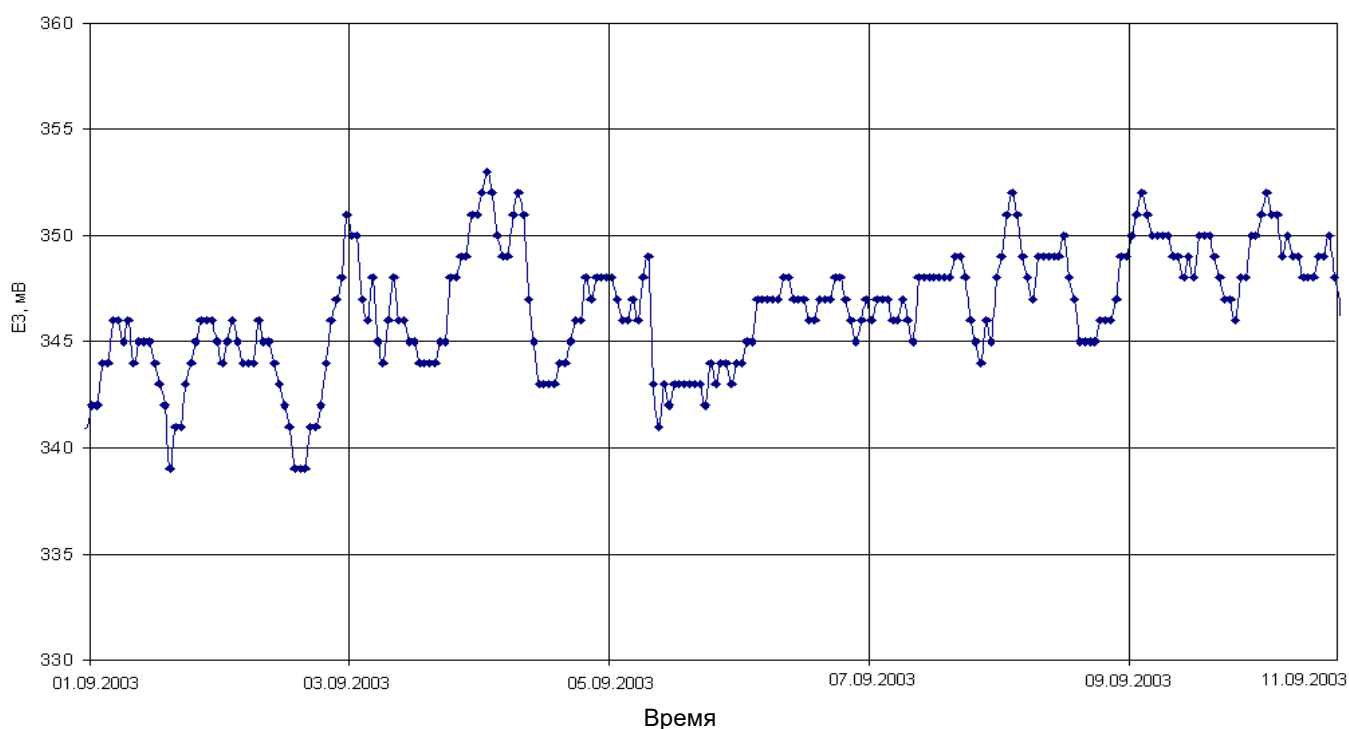


Рисунок 3.30 - Поддержание заданной ТДА кислорода в свинце на стенде «СМ-2» при помощи массообменного аппарата «МА-02-03» (фрагмент к рисунку 3.29)

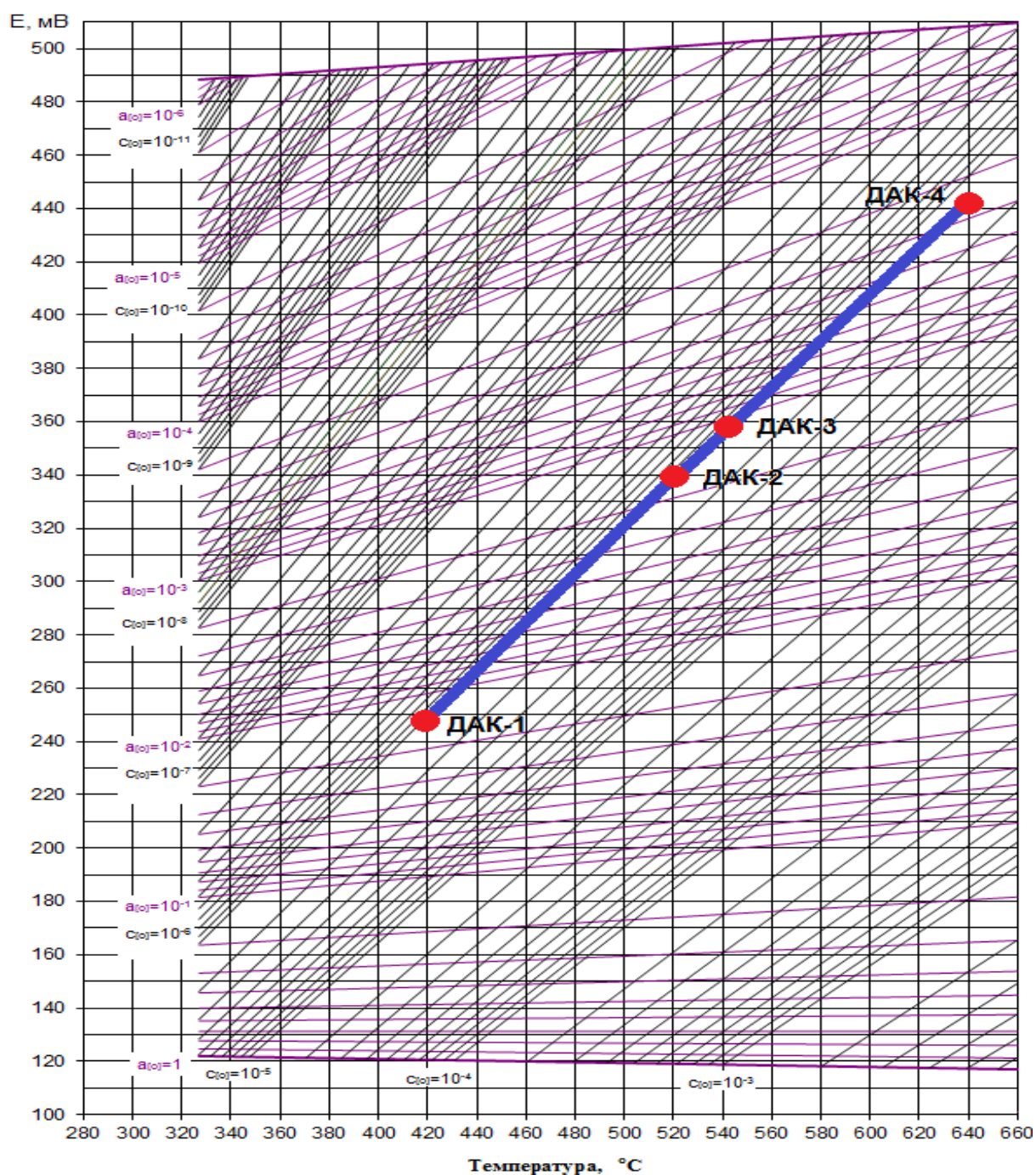


Рисунок 3.31 - Показания датчиков активности кислорода на стенде «СМ-2» при неизотермическом режиме 650/420 °C (изоконцентрационное распределение кислорода)

Данная оценка (таблица 3.3) показывает, что за всю кампанию было потрачено от 6,5 до 15,5 г кислорода или в пересчете на оксид свинца от 91 до 216 г, соответственно. Такое малое количество PbO израсходовано по причине проведения эксперимента в составе хорошо запассивированного стенда «СМ-2» с относительно небольшой площадью испытываемых образцов сталей.

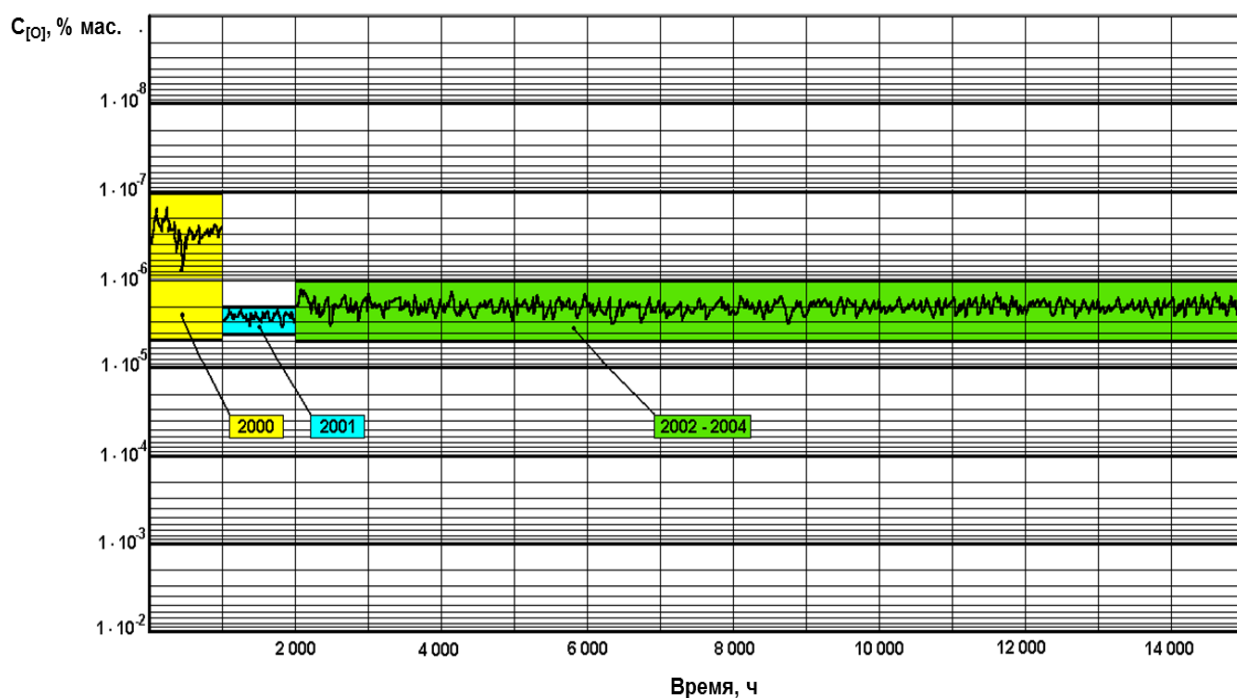


Рисунок 3.32 - Поддержание заданных концентраций кислорода при помощи массообменного аппарата на стенде «СМ-2» в 2000 - 2004 г.г. («ручное» регулирование)

При этом было обеспечено в 2000 г. поддержание заданной концентрации кислорода в диапазоне $C_{[O]} = (1 - 5) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ в циркуляционном контуре свинцового материаловедческого стенда «СМ-2» (ГНЦ РФ – ФЭИ) в течение 1016 ч ресурсных испытаний стали ЭП-823.

Далее в 2001 г. на том же стенде было обеспечено поддержание заданной концентрации кислорода в диапазоне $C_{[O]} = (2 - 4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ в течение 1008 ч ресурсных испытаний стали ЭП-823.

Затем в период 2002 – 2004 г.г. с помощью МА рассматриваемого типа было обеспечено поддержание заданной концентрации кислорода в диапазоне $C_{[O]} = (1 - 5) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ в циркуляционном контуре свинцового материаловедческого стенда «СМ-2» (ГНЦ РФ – ФЭИ) в течение ~13000 ч ресурсных испытаний сталей ЭП-823, ЭП-302, 10Х9НСМФБ.

В ходе данных кампаний использовался ручной режим регулирования (эксплуатационный персонал осуществлял повышение или понижение напряжения 1 – 2 раза в час). Несмотря на то, что указанный режим регулирования обеспечил выполнение задачи по поддержанию заданного узкого (2 – 5 %) диапазона на очень малых концентрациях кислорода в течение длительного времени в условиях запассивированного стенда «СМ-2» и малых площадей испытываемых образцов сталей, остались вопросы к возможности ручного регулирования и поддержания на заданном уровне содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в ТЖМТ («человеческий» фактор, ошибки эксплуатационного персонала) применительно к вновь

создаваемым стендам, где в начале экспериментальных кампаний потребности в растворенном кислороде циркуляционного контура существенно выше в силу отсутствия на конструкционных сталях защитных оксидных (пассивационных) покрытий.

3.4.2 Варианты МА петлевого исполнения с одним встроенным и одним внешним нагревателями для стендов ЦНИИ КМ «Прометей». Анализ результатов их испытаний

В 2001 г. при ведущем участии автора был разработан, изготовлен и введен в опытную эксплуатацию массообменный аппарат конвекционного типа «МА-1М» (конструкции аналогичной описанной в п. 3.4.1) в ЦНИИ КМ «Прометей» на циркуляционном стенде «Х5» со свинцово-висмутовым теплоносителем [98, 99].

Описание и основные технологические параметры стенда «Х5»

Стенд «Х5» отличается от стенда «СМ-2». Его основные узлы и трубопроводы выполнены в горизонтальной плоскости, основной циркуляционный насос - электромагнитный, а не центробежный. Объем теплоносителя и максимальная температура испытаний имеют меньшие значения относительно соответствующих параметров стенда «СМ-2». Также в стенд «Х5» для проведения коррозионных испытаний образцов сталей (ЭП-302, 10Х9НСМФБ) интегрированы стандартные машины «АИМА-5» для исследования термомеханических свойств образцов стали с максимальной нагрузкой до 3000 кг.

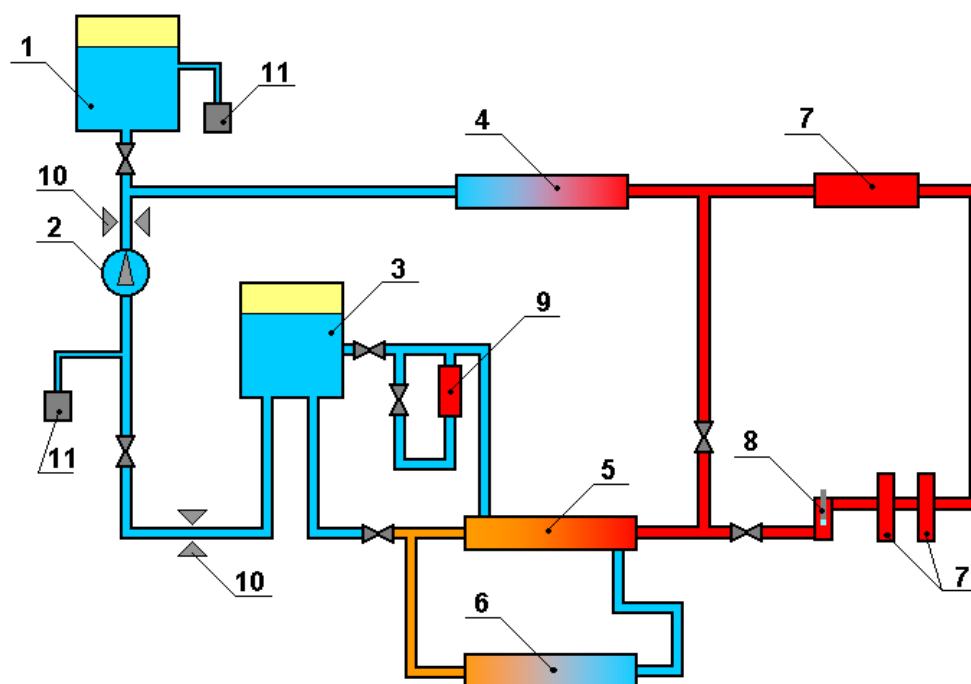
Технологическая схема циркуляционного стенда «Х5» представлена на рисунке 3.33. Стенд предназначен для проведения коррозионных испытаний конструкционных материалов в среде эвтектического сплава свинец-висмут при температурах до 600 °С.

Циркуляционный контур состоит из электромагнитного насоса, основного нагревателя, холодильника, теплообменника, запорной арматуры и средств контроля за тепловыми и расходными параметрами. Контроль ТДА кислорода в контуре осуществляется двумя датчиками активности кислорода, расположенными на «горячей» стороне контура в месте расположения образцов и на «холодной» – в расширительном баке.

Основные технологические параметры стенда «Х5» представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Характеристика стенда «Х5»

Параметр	Значение
Рабочая температура в контуре	350 - 600 °С
Расход теплоносителя по основному контуру	до 0,5 м ³ /ч
Теплоноситель	свинец-висмут
Объем теплоносителя	до 50 л



1 - загрузочный бак; 2 - циркуляционный электромагнитный насос; 3 - расширительный бак;
 4 - основной нагреватель; 5 - теплообменник; 6 - холодильник; 7 - рабочие участки с образцами
 сталей (3 шт.); 8 - датчик активности кислорода; 9 - массообменный аппарат;
 10 - электромагнитный расходомер (2 шт.); 11 - пробоотборник (2 шт.)

Рисунок 3.33 - Принципиальная схема стенда «Х5» для проведения коррозионных испытаний

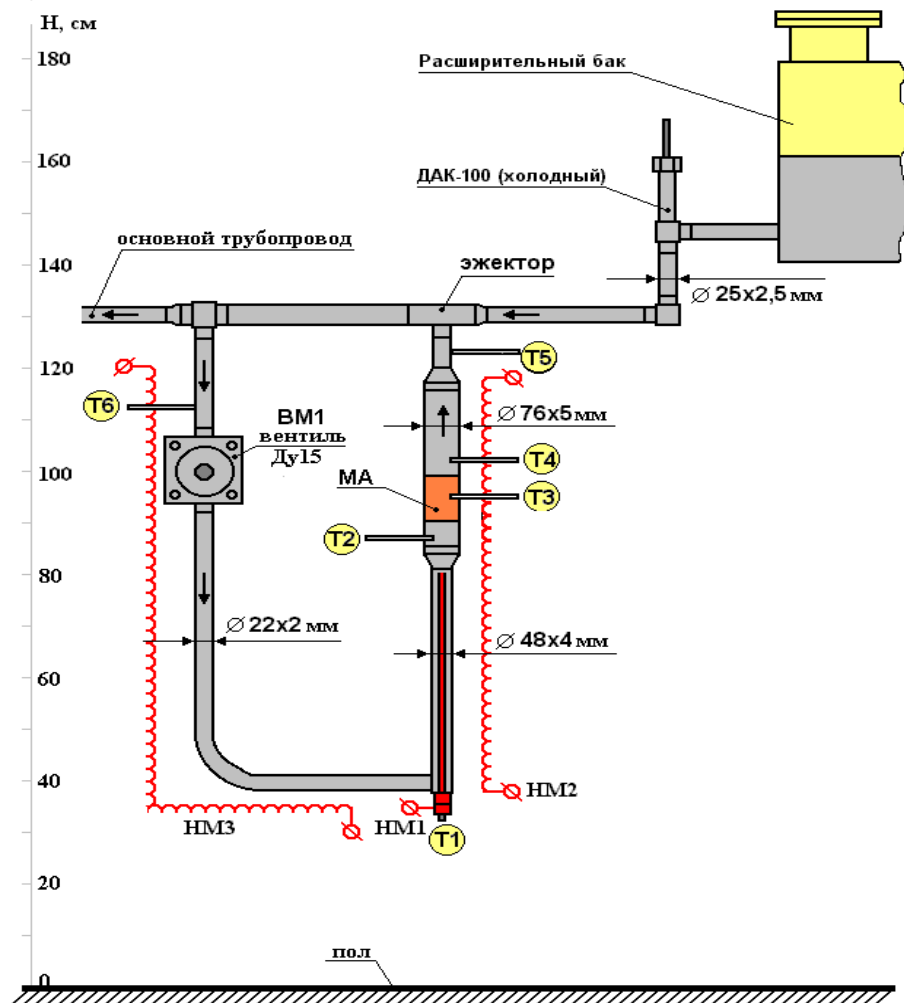
Контролируемыми параметрами при проведении испытаний на стенде «Х5» являются:

- температурный режим контура;
- ТДА кислорода в теплоносителе;
- расход теплоносителя по контуру;
- мощность обогрева реакционной емкости МА внутренним нагревателем;

- температура на входе и выходе из массообменного аппарата и распределение температур в рабочем объеме МА.

Конструкция и принцип работы массообменного аппарата типа «МА-1М»

Массообменный аппарат типа «МА-1М» изготовлен на основе хорошо себя зарекомендовавших конструкций, апробированных в кампаниях 2000 - 2001 г.г. на стенде «СМ-2» (ГНЦ РФ – ФЭИ). Данный МА установлен на байпасе линии основного контура, в той его части (рисунок 3.34), которая расположена перед расширительным баком на всасе циркуляционного насоса.



(Т1...Т6 - термометры, НМ1 - внутренний и НМ2, НМ3 - внешние нагреватели)

Рисунок 3.34 - Схема расположения массообменного аппарата на стенде «Х5»

На трубе основного контура перед расширительным баком расположена петля, включающая в себя на подъемном участке реакционную емкость массообменного аппарата, заполненную гранулами (сфероиды) из оксида свинца (1,2 кг). Расход через петлю с МА при необходимости регулируется вентилем. Основным режимом работы данного массообменного

аппарата является управление ТДА кислорода контура при помощи внутреннего электрического нагревателя, предназначенного для создания конвективного расхода через реакционную емкость МА и повышения в ней температуры до 600 °С.

На петле равномерно намотан регулируемый внешний (охранный) электрический нагреватель, поддерживающий на всем участке температуру 200 - 420 °С. На месте расположения массообменного аппарата, поверх охранного нагревателя наложен дополнительный электрический нагреватель, предназначенный для повышения температуры в зоне реакционной емкости МА до 560 °С (в случае выхода из строя внутреннего нагревателя).

Полученные результаты

Стенд вышел на заданный режим 15.01.2002 г., затем и массообменный аппарат «МА-1М» был введен в работу. Вся программу коррозионных испытаний, с точки зрения поддержания заданных значений ТДА кислорода, условно можно разделить на 4 этапа.

1 этап (рисунок 3.35) - это регулирование по ДАК на «горячей» стороне в диапазоне 340 - 380 мВ при 540 °С. Однако 22.01.2002 г. датчик активности кислорода вышел из строя, поэтому было принято решение о переходе регулирования ТДА по «холодному» датчику при значениях ЭДС = 250 - 290 мВ (420°С) - 2 этап. Затем, после ~ 870 ч был заменен ДАК на «горячей» стороне и было продолжено регулирование в диапазоне 340 - 380 мВ при 540 °С - 3 этап.

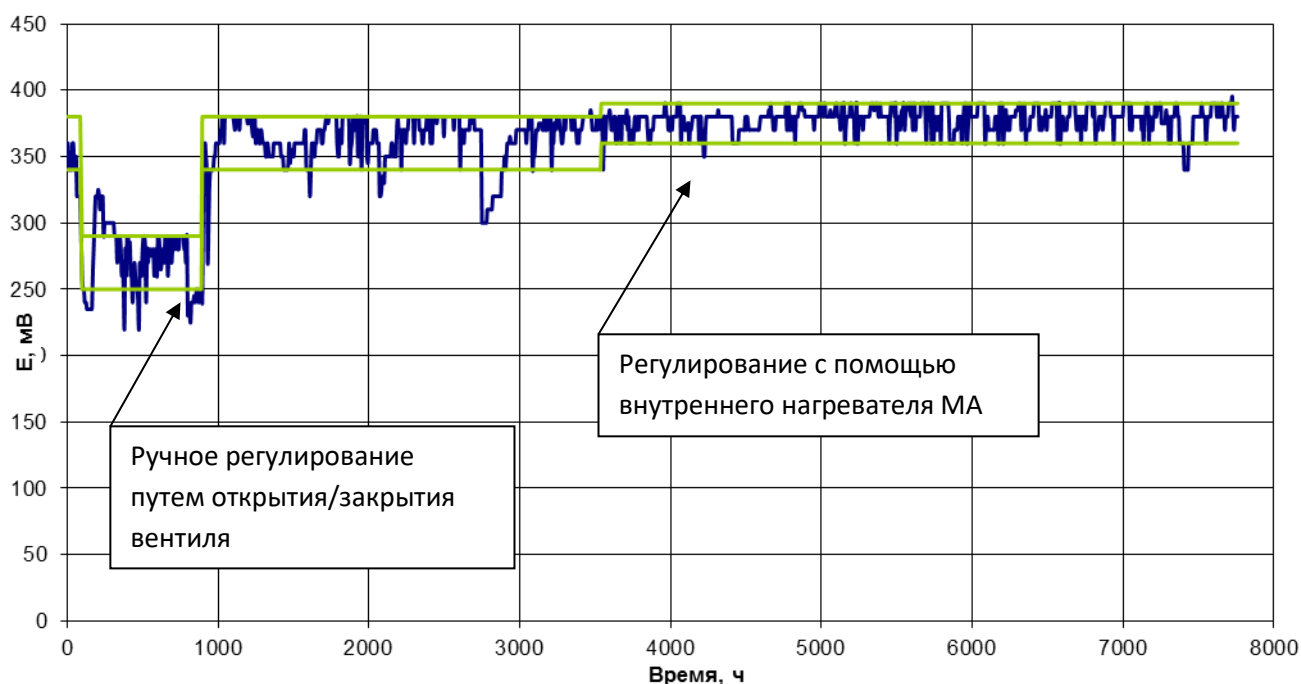


Рисунок 3.35 - Регулирование ТДА кислорода в Pb-Bi на стенде «Х5» при помощи массообменного аппарата «МА-1М»

Следует также отметить, что ~ 1000 ч регулирование содержания кислорода в теплоносителе осуществлялось при помощи изменения расхода Pb-Bi через реакционную емкость массообменного аппарата кратковременным (5 -10 с) приоткрытием вентиля ВМ1. На рисунке 3.35 хорошо заметно, что данный режим регулирования, хотя в целом и позволял поддерживать заданный диапазон ТДА кислорода в контуре, характеризуется большой амплитудой колебаний показаний ДАК. Это вызвано тем, что открытие вентиля (так как он не являлся вентилем тонкой регулировки) приводило к резкому нерегулируемому увеличению расхода через МА.

В дальнейшем автором был опробован способ регулирования подачи кислорода из массообменного аппарата за счет создания конвекционного режима при помощи внутреннего нагревателя МА. На рисунке 3.35 видно, что такой способ управления производительностью массообменного аппарата позволил более точно регулировать кислородный режим контура в заданном диапазоне.

По прохождении ~ 3560 ч начался 4 этап (был задан новый диапазон поддержания ТДА кислорода в контуре 360 - 390 мВ при 540 °С), который завершился на временной базе 7759 ч, после чего была произведена отсадка образцов испытываемых сталей (ЭП-302, 10Х9НСМФБ).

Затем эксперименты были продолжены, но примерно через 8000 ч работы массообменного аппарата вышел из строя его внутренний нагреватель. Изъятие из устройства внутреннего нагревателя показало, что его внешняя поверхность покрылась толстым слоем отложений, которые привели к локальному перегреву и выходу данного нагревателя из строя. Данный факт можно объяснить тем, что регулирование температурой РЕ МА осуществлялось не постоянно, а в дискретном режиме: по достижении верхней границы диапазона ТДА кислорода оператор включал внутренний нагреватель на 20 - 25 % от его максимальной мощности на время ~ 30 мин, затем нагреватель отключался, и начинался процесс естественного раскисления контура. Такие операции проводились 4 - 6 раз в сутки.

Температура внутри внутреннего нагревателя не контролировалась, но по опыту работ с нагревателями данного типа на стенде «СМ-2», можно утверждать, что при таких мощностях температура на поверхности нагревателя могла достигать 650 °С. При последующем остывании нагревателя (после его отключения) корпус нагревателя начинал работать как холодильник, что могло приводить к высаждению на нем твердой фазы PbO.

После выхода из строя внутреннего нагревателя массообменного аппарата регулирование ТДА кислорода осуществлялось при помощи дополнительного нагревателя, наложенного поверх корпуса МА. Никаких сложностей при таком виде регулирования не отмечалось, так как он является штатным режимом работы данного массообменного аппарата.

Через ~ 9300 ч МА перестал подавать кислород в свинцово-висмутовый теплоноситель. После вырезки массообменного аппарата из контура и его ревизии было выяснено, что засыпка из сфероидов PbO полностью сработалась. МА был вновь заполнен засыпкой из оксида свинца и введен в состав стенда. После этого коррозионные испытания были продолжены, и к середине декабря 2003 г. общее время регулирования ТДА кислорода на стенде «Х5» составило ~ 10500 ч.

Всего в период с 2001 по 2003 г.г. в ЦНИИ КМ «Прометей» на циркуляционные стенды «Х5» (теплоноситель Pb-Bi) и «Х6» (теплоноситель Pb) было поставлено три МА вышеуказанного типа.

Таким образом, были подтверждены результаты, полученные на стенде «СМ-2» в ГНЦ РФ - ФЭИ:

- применение массообменных аппаратов, основанных на твердофазном методе, обеспечивает уверенное поддержание заданных уровней концентрации кислорода в ТЖМТ;
- массообменные аппараты типа «МА-1М» являются важным устройством для обеспечения кислородного режима в циркуляционных экспериментальных стендах. Конструкция данного МА позволяет его эксплуатацию в различных режимах до полной выработки твердофазного окислителя.

Рекомендации по применению МА типа «МА-1М»

Массообменный аппарат петлевого типа с одним внутренним и одним внешним (дополнительным) нагревателями можно рекомендовать как возможное средство поддержания ТДА кислорода в свинцовых и свинцово-висмутовых циркуляционных стендах (загрузка теплоносителя – до 200 л), имеющих предварительно сформированные пассивационные покрытия на внутренних поверхностях контура. Ожидаемая производительность МА данного типа - до 0,2 г/ч.

3.4.3 Варианты МА петлевого исполнения с одним внешним нагревателем для циркуляционных стендов НИКИЭТ, ЦНИИ КМ «Прометей», ИРМ

Однако не всегда возможно использование массообменных аппаратов с внутренним нагревателем на небольших установках из-за ограничений по их габаритам. Как было рассмотрено ранее в п.3.4.1, одним из режимов работы конвективных массообменных аппаратов является режим с применением внешнего регулируемого нагревателя. Были разработаны при ведущем участии автора пять МА данного типа, они поставлены на стенды ЦНИИ КМ «Прометей», НИКИЭТ и ИРМ [133, 134, 140, 141].

В 2011 г. на стенды «Х5» и «Х6» ЦНИИ КМ «Прометей» автором с коллегами были поставлены две разработанные системы автоматического регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ, в состав которых включены массообменные аппараты с внешним нагревателем (загрузка оксида свинца ~ 2 кг в каждом). В данных МА отсутствуют внутренние нагреватели. Управление производительностью рассматриваемых устройств осуществляется только за счет наружных нагревателей, намотанных на внешний корпус МА (рисунок 3.36).

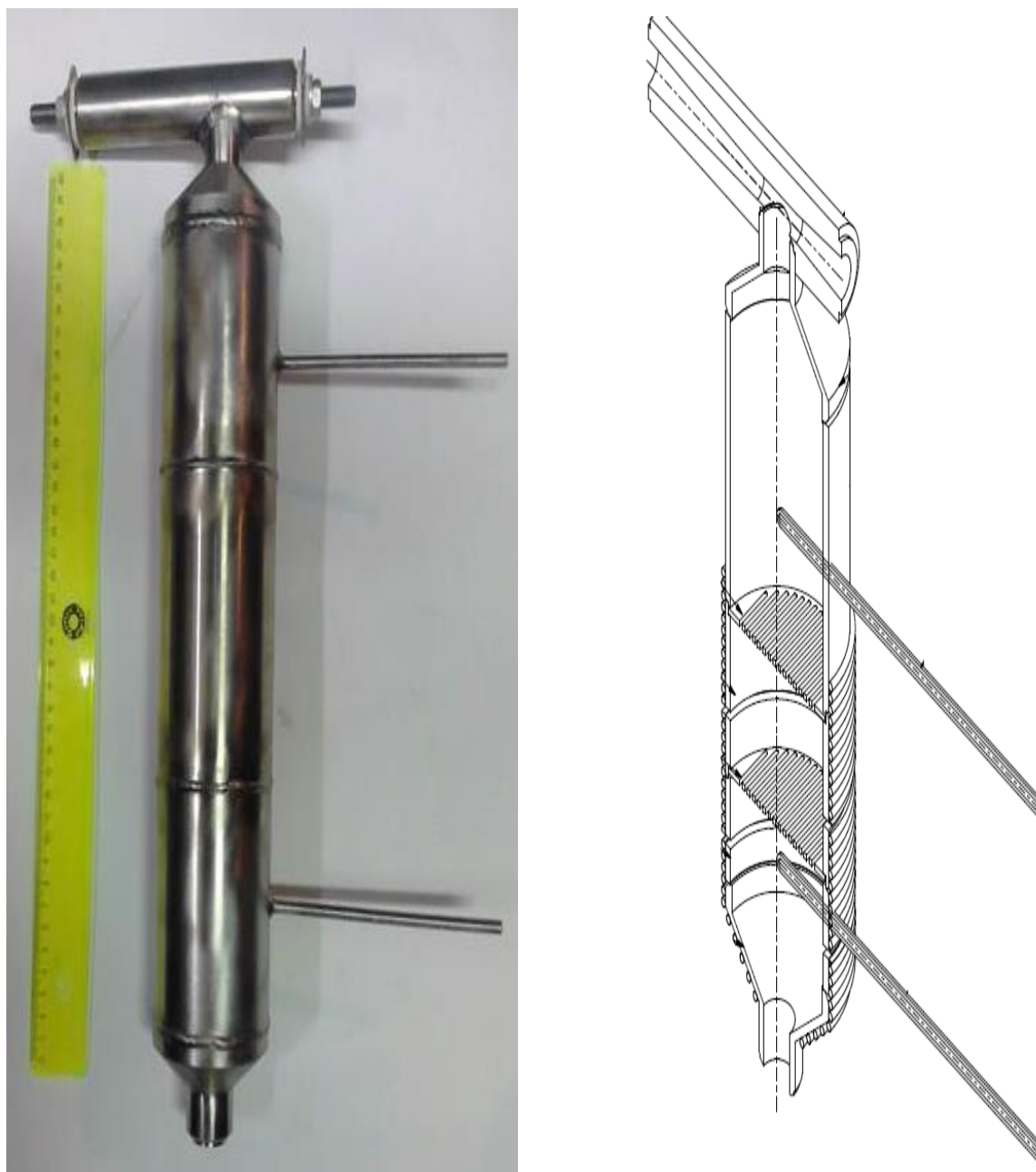


Рисунок 3.36 - Внешний вид и схематический разрез МА для стендов «Х5» и «Х6»

Основные технологические параметры Установки петлевой со свинцовым теплоносителем («УПСТ»)

Рассмотрим более подробно устройство и порядок работы массообменного аппарата «МАК» с внешним нагревателем, предназначенного для поддержания требуемой концентрации кислорода в СТ при эксплуатации в ИРМ вне реакторной петлевой установки со свинцовым теплоносителем [136]. Данный тип МА был разработан при ведущей роли автора и поставлен в ИРМ в 2013 г. Технические характеристики «УПСТ» представлены в таблице 3.5.

Основные размеры МА:

- длина, мм.....~380
- диаметр корпуса, мм.....48

Массообменный аппарат «МАК» подсоединяется в вертикальном положении к байпасу основного контура. Регулируемый нагреватель из нихрома наматывается на внешнюю поверхность МА и должен поддерживать температуру 400 - 540 °С (максимальная - 600 °С) внутри реакционной емкости, где располагается засыпка из гранулированного РbО.

Схема и внешний вид массообменного аппарата «МАК» представлены на рисунке 3.37. Конструктивно МА представляет собой цилиндр Ø48×4 мм с высотой ~ 380 мм. В средней его части между двух щелевых решеток расположена реакционная емкость высотой 100 мм с засыпкой из гранулированного РbО массой ~ 0,5 кг.

Таблица 3.5 - Характеристики Установки петлевой со свинцовым теплоносителем

<i>№</i>	<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>
1	Теплоноситель	Расплав свинца
2	Объем теплоносителя максимальный, м ³	$2 \cdot 10^{-2}$
3	Расход теплоносителя (максимальный), м ³ /ч	0,6
4	Расход теплоносителя в облучательном устройстве, м ³ /ч	0,036
5	Количество контуров, шт.	2
6	Рабочая температура, °С	420 - 540
7	Максимальная температура, °С	600
8	Ресурс работы, год, не менее	0,5

Конструкция и принцип работы массообменного аппарата «МАК»

Технические характеристики МА типа «МАК» представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Характеристики массообменного аппарата «МАК»

№	Параметр	Значение
1	Диапазон регулирования содержания кислорода в свинце, % мас.	$1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$
2	Рабочая температура в МА, °С	420 - 540
3	Максимальная температура в МА, °С	600
3	Масса твердофазного окислителя (PbO), кг	~ 0,5
4	Расчетный ресурс работы, год, не менее	0,5
5	Масса, кг	2,4

Над верхней щелевой решеткой расположена верхняя камера, которая заканчивается верхним конусным переходником высотой 60 мм с патрубком $\varnothing 20 \times 2$ мм, вваренным в участок трубы основного контура $\varnothing 25 \times 2,5$ мм. Под нижней щелевой решеткой расположена нижняя камера, которая заканчивается дном с патрубком $\varnothing 20 \times 2$ мм. Он предназначен для соединения МА с основным трубопроводом контура.

Массообменный аппарат «МАК» после заполнения установки свинцом готов к работе. Регулирование концентрации кислорода в контуре происходит при помощи изменения мощности регулируемого электрического нагревателя, намотанного на корпус МА. При этом контролируются мощность нагревателя, температуры в контуре и массообменном аппарате, ТДА кислорода (по показаниям ДАК).

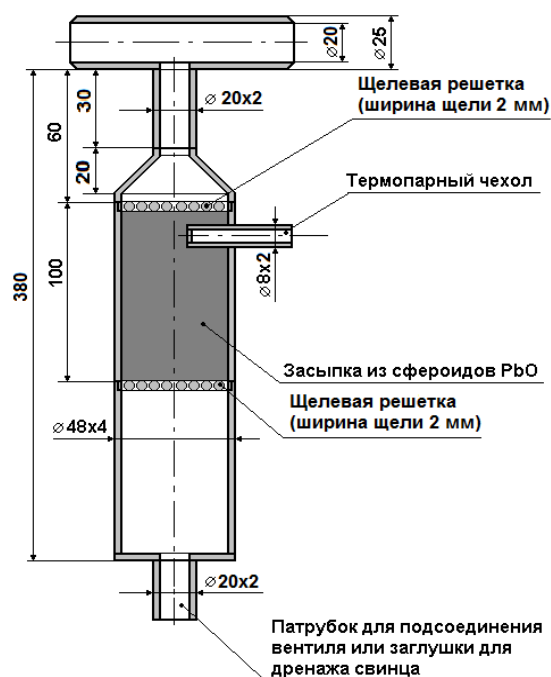


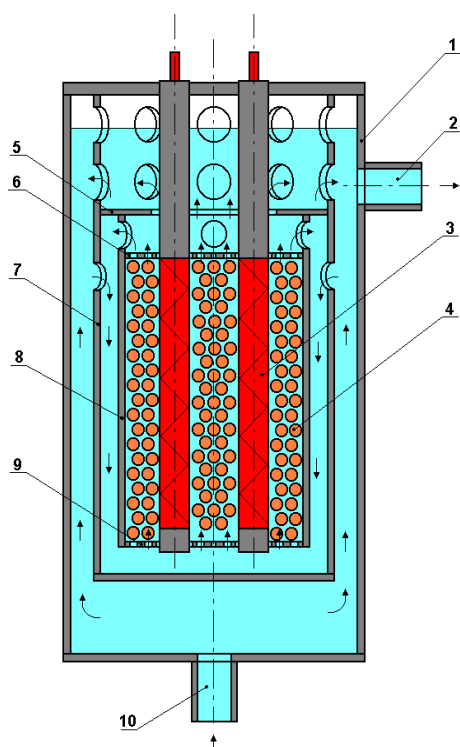
Рисунок 3.37 - Схема и внешний вид МА конвективного типа для стенда «УПСТ»

3.4.4 Вариант массообменного аппарата погружного типа с тремя встроенными нагревателями на стенде «СМ-2» ГНЦ РФ - ФЭИ. Анализ результатов испытаний МА

Разработанный при ведущей роли автора массообменный аппарат погружного типа «МА-3» предназначен для поддержания заданного кислородного режима в циркуляционном контуре петлевой или баковой конструкции при проведении длительных экспериментальных исследований по теплогидравлике и технологии тяжелого теплоносителя.

Конструкция и принцип работы МА типа «МА-3»

Массообменный аппарат данной конструкции (рисунок 3.38) [126, 137] был смонтирован сверху через фланцевое соединение в дыхательном баке, установленном на байпасной линии стенда «СМ-2».



1 - корпус дыхательного бака; 2 - выход теплоносителя; 3 - греющая часть внутреннего нагревателя; 4 - засыпка из сфероидов PbO; 5 - отражающий козырек для возврата части потока окисленного теплоносителя на вход в реакционную емкость; 6 - верхняя перфорированная решетка РЕ; 7 - корпус МА; 8 - корпус РЕ; 9 - нижняя перфорированная решетка РЕ; 10 - вход теплоносителя

Рисунок 3.38 - Схема и внешний вид массообменного аппарата погружного типа «МА-3»

Рассматриваемая конструкция массообменного аппарата оснащена тремя внутренними нагревателями и имеет увеличенный в 4 раза (можно и больше) объем засыпки из сфероидов PbO по сравнению с МА, имеющим один нагреватель. У массообменного аппарата «МА-3» отсутствует возможность регулирования производительности при помощи расхода, и он не имеет дополнительного наружного нагревателя. Повышение работоспособности и долговечности такого МА осуществляется за счет использования трех ВН, которые могут использоваться как одновременно, так и по одному.

Экспериментальное подтверждение работоспособности массообменного аппарата погружного типа с тремя встроенными нагревателями происходило в ходе проведения коррозионных испытаний (2001 г.) на стенде «СМ-2» в ГНЦ РФ - ФЭИ (описание стенда было приведено в подразделе 3.4.1).

Направление течения расплава свинца через байпас дыхательного бака на данном стенде осуществляется снизу-вверх. Массообменный аппарат и дыхательный бак всегда заполнены свинцом.

Полученные результаты

В процессе водородной регенерации в изотермическом режиме 395 - 400 °С по достижении $E \sim 185$ мВ был запущен расход ($\sim 0,3$ м³/ч) жидкого свинца через байпасную линию массообменного аппарата. Никакого падения ЭДС ДАК не наблюдалось, а в последующем темп раскисления контура сохранился. Этот факт говорит о том, что МА с выключенными внутренними нагревателями, находясь в потоке расплава свинца, не создает кислородного фона. При включении внутренних нагревателей на малую мощность (0,03 кВт, подогрев в РЕ ~ 2 °С) время откликов имеющихся на стенде ДАК составило 1 мин. Дальнейшее ступенчатое повышение мощности до 0,45 кВт (подогрев составил 8 °С) показало хорошую управляемость устройства. Отключение нагревателей привело к немедленному росту ЭДС (рисунок 3.39). Расход через байпасную линию составлял $\sim 0,3$ м³/ч (25 % от общего расхода).

После вырезки рабочих участков с образцами были продолжены испытания массообменного аппарата на неизотермическом режиме 420 - 650 °С. Расход теплоносителя через байпас равнялся 0,59 м³/ч, по основному контуру - 1,68 м³/ч.

На рисунке 3.40 показан график реакции ДАК на работу массообменного аппарата на разных мощностях: при включенном одном нагревателе $N = 0,78$ кВт; затем при уменьшении мощности нагревателя до 0,24 кВт с последующим его отключением и раскислением теплоносителя в контуре; далее при включенных одновременно трех нагревателях с суммарной мощностью 0,62, 2,4, 1,5 и вновь с мощностью 0,62 кВт.

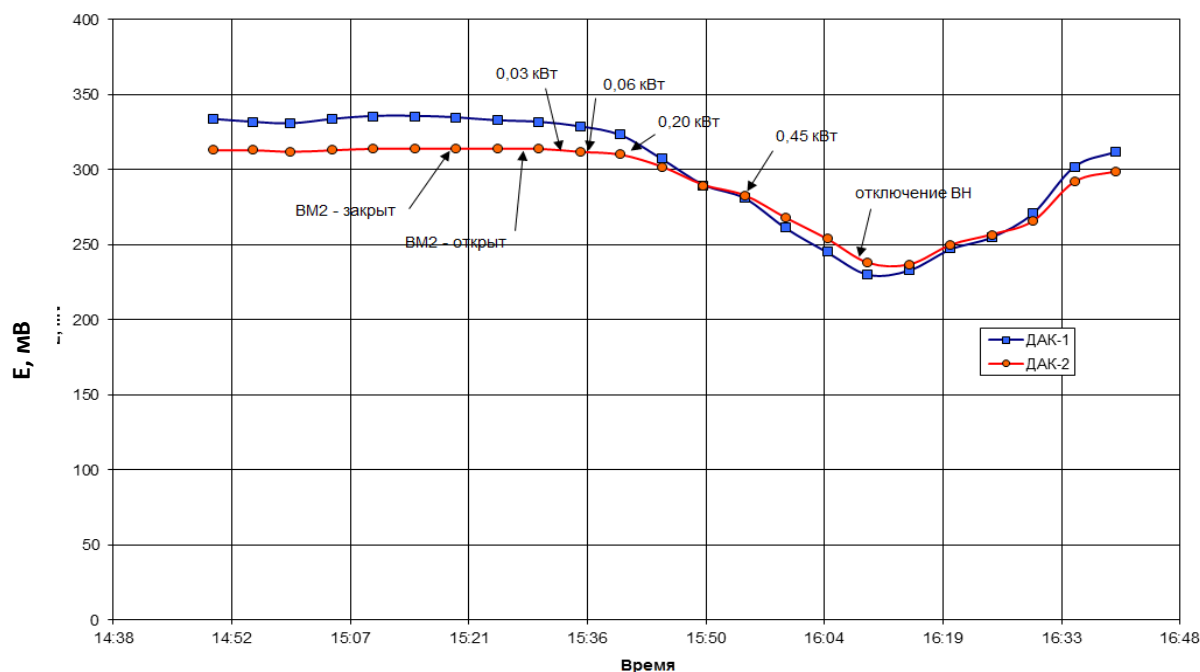


Рисунок 3.39 - Пробное включение массообменного аппарата «МА-3» в процессе водородной регенерации в изотермическом режиме 395 - 400 °С на стенде «СМ-2» (2001 г.)

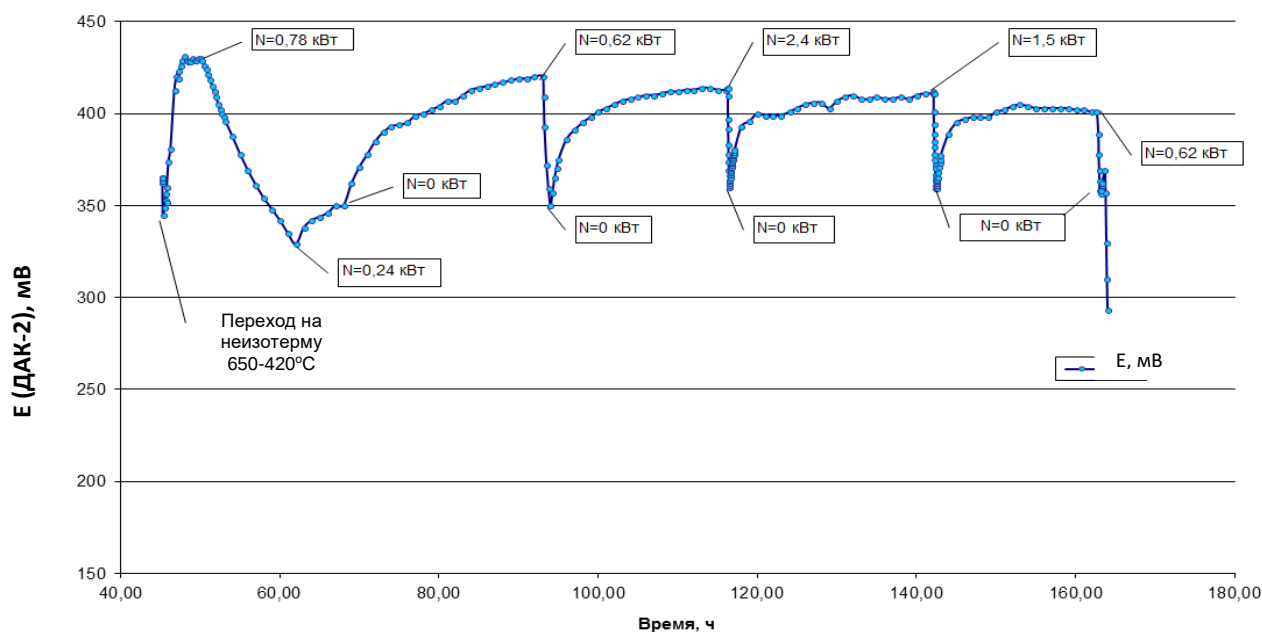


Рисунок 3.40 - Проведение испытаний при различных мощностях нагревателей массообменного аппарата «МА-3» на стенде «СМ-2» (2001 г.)

По вышеприведенным данным и с использованием формулы (3.2) можно рассчитать производительность массообменного аппарата q , так как известны начальная C_0 и конечная концентрации кислорода C_k , масса расплава свинца $M_{р\text{б}}$ и время процесса подачи кислорода τ (таблица 3.7).

Таблица 3.7 - Производительность массообменного аппарата «МА-3» в зависимости от условий испытаний на стенде «СМ-2»

№	М _{рб} , кг	С ₀ , % мас.	С _к , % мас.	τ, ч	К-во вкл. нагр. (N, кВт)	q, г[О]/ч
1	1000	$2,56 \cdot 10^{-6}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$	13	1 (0,62)	0,023
2	1000	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	1	3 (0,62)	0,16
3	1000	$3,90 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	0,17	3 (2,40)	0,61
4	1000	$4,03 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	0,27	3 (1,50)	0,39
5	1000	$5,06 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,58	3 (0,62)	0,18

Рекомендации по применению МА типа «МА-3»

Массообменный аппарат погружного типа с тремя встроенными нагревателями «МА-3» позволяет достаточно точно поддерживать заданные кислородные режимы на стендах с ТЖМТ (загрузка теплоносителя - до 200 л), но не способен достаточно быстро (за несколько десятков секунд или несколько минут) подать повышенное количество кислорода в теплоноситель. Следует отметить, что в связи с достаточно большими габаритами данного МА, использование его на небольших экспериментальных стендах достаточно проблематично.

3.4.5 Результаты ревизии реакционной емкости массообменных аппаратов конвекционного типа «МА-1», «МА-02-01»

По окончании описанной в п. 3.4.1 кампании 2000 г. была проведена ревизия реакционной емкости массообменного аппарата «МА-1», которая была сфотографирована в рентгеновских лучах 20.12.2000 г. (рисунок 3.41), а затем была вскрыта 09.01.2001 г.



а)



б)

а) Вид реакционной емкости после 25 ч работы массообменного аппарата;

б) Вид реакционной емкости после 1016 ч работы МА.

Рисунок 3.41 - Снимки в рентгеновских лучах РЕ массообменного аппарата «МА-1»

Ревизия включала:

- внешний осмотр и фотографирование массообменного аппарата в составе стенда;
- отделение реакционной емкости МА от байпаса путем резки на расстоянии ~ 10 мм ниже верхней решетки и на расстоянии ~ 10 мм ниже нижней решетки (рисунок 3.42);
- внешний осмотр и фотографирование вскрытой реакционной емкости (рисунок 3.43);
- внешний осмотр и фотографирование отдельных гранул (сфероидов) оксида свинца (рисунок 3.44).

Результаты ревизии:

- внешний осмотр массообменного аппарата показал отсутствие каких-либо механических или коррозионных повреждений изделия;
- объем реакционной емкости практически полностью занимают гранулы из оксида свинца;
- сфероиды PbO сохранили свою форму, разрушенных гранул не обнаружено, их размеры незначительно изменились по сравнению с состоянием до начала использования массообменного аппарата «МА-1»;
- гранулы оксида свинца облужены средой, пропитка свинцом не глубокая $\sim 0,5$ мм;
- часть гранул PbO слиплась за счет наличия остатков не слившегося теплоносителя;
- осмотр пространства самой реакционной емкости, а также пространства над и под ней показал отсутствие оксидных отложений;
- осмотр верхней и нижней решетки показал наличие небольших капель не слившегося теплоносителя и отсутствие оксидных отложений на них;
- подтверждено, что фотографирование реакционной емкости в рентгеновских лучах без ее вскрытия дает объективную картину состояния гранул PbO , находящихся в РЕ.



Рисунок 3.42 - Разрез реакционной емкости МА типа «МА-1»



Рисунок 3.43 - Внешний вид вскрытой реакционной емкости МА типа «МА-1»



Рисунок 3.44 - Сфероиды оксида свинца (слева-направо: из верхней части и из нижней части РЕ массообменного аппарата «МА-1» (после 1016 ч отработки в свинце при $t = 420 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), исходные (промытые в свинце))

Вскрытие монжуса (после слива из контура стенда «СМ-2» теплоносителя) показало отсутствие в нем шлаков свинца.

После вскрытия реакционной емкости МА было обнаружено, что сфероиды PbO отличаются по размеру и внешнему виду в зависимости от их места расположения (рисунок 3.44). В верхней части РЕ находились сфероиды меньшего размера, чем в нижней части. Они имели неправильную поверхность, покрытую язвами. Взвешивание исходных сфероидов и сфероидов из разных частей РЕ на электронных весах типа «MW-300T» (погрешность $\pm 0,01$ г) показало уменьшение веса PbO в верхней части на 12,26 %, в нижней части - на 3,65 %. Суммарное уменьшение веса всей засыпки сфероидов составило ~ 9 % (таблица 3.8). Это позволяет оценить величину поданного в контур кислорода за всю кампанию (1016 ч) $\sim 6,5$ г или $6,4 \cdot 10^{-3}$ г/ч.

Таблица 3.8 - Изменение веса сфероидов PbO в массообменном аппарате «МА-1» после кампании 1016 ч на стенде «СМ-2»

Вид сфероидов PbO	Кол-во, шт.	Вес, г		Уменьшение веса сфероидов, %
		всего	средний вес одного сфероида	
Из верхней части РЕ	100	154,45	1,5239	12,26
Из нижней части РЕ	100	165,74	1,6735	3,65
Из всего объема РЕ	190	299,33	1,5835	8,83
Исходные	270	471,15	1,7368	-

Для определения содержания компонентов конструкционных материалов на поверхности и в приповерхностном слое сфероидов из PbO был проведен их спектральный анализ. Исследовались:

- исходные сфероиды, смоченные в сплаве Pb-Bi (C1);
- сфероиды, взятые из нижней части РЕ (C2);
- сфероиды, отобранные из верхней части РЕ (C3).

Пробы на анализ брались из внешней части сфероидов, включающей металлический слой полуды и прилегающий к полуде материал, общей толщиной, не превосходящей 0,5 мм. Пробы соскабливались со сфероидов ножом из алюмооксидной керамики марки «ВК-94». Слой полуды и подлежащий анализу материал представлены в пробах приблизительно пропорционально. Возбуждение спектров осуществлялось угольной дугой. Качественный состав для образцов C1, C2 и C3 представлен в таблице 3.9.

Таблица 3.9 - Качественный спектральный анализ проб полуды сфероидов PbO (после кампании 1016 ч на стенде «СМ-2»)

Образец	Примесь												
	Si	Bi	Ca	Mo	W	Nb	Ti	V	Mn	Cr	Ni	P	B
C1	+	+++	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
C2	+	++	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-
C3	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-

В данном анализе (на угольной дуге) содержание углерода (C) не определяется. Примеси Fe и Cu обнаружены, но ввиду наличия их в угольных электродах, нельзя однозначно отнести их к анализируемым пробам. Из данной таблицы можно сделать вывод, что чем больше сфероид контактировал с расплавом свинца, тем меньше на его поверхности оставалось Bi. Одновременно с этим увеличивалось содержание примесей, могущих поступать из конструкционных материалов (Mo, W, Cr). Они, по всей вероятности, находятся не на самой поверхности сфероидов, а в остатках полуды свинцового теплоносителя.

В 2003 г. после слива свинцового теплоносителя из контура стенда «СМ-2» массообменный аппарат «МА-02-01» был сфотографирован в рентгеновских лучах (рисунок 3.45) и извлечен из состава указанного стенда по достижении временного показателя 5500 ч непрерывной работы.

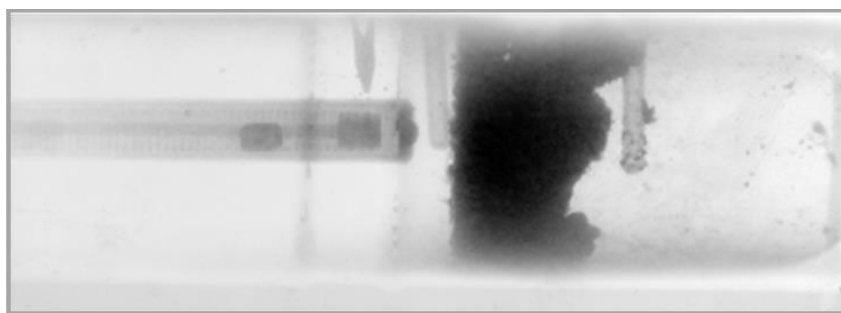


Рисунок 3.45 - Фотография в рентгеновских лучах PE массообменного аппарата «МА-02-01» стенда «СМ-2» после ~ 5500 ч работы

Его препарация показала, что на элементах реакционной емкости (внутренний нагреватель, корпус РЕ), находившихся в непосредственном контакте со свинцом при $a_{[O]} \approx 1$ и температурах в диапазоне 400 - 540 °С, визуальных признаков коррозии не обнаружено. Было обнаружено, что внешняя поверхность внутреннего нагревателя покрыта тонким слоем оксидной

пленки, а на внутренней поверхности корпуса РЕ присутствуют остатки свинца со слоем из оксида свинца. Из массообменного аппарата было извлечено ~ 510 г остатков сфероидов PbO диаметром от 3 до 5 мм (их первоначальный размер - 8 мм) (рисунок 3.46).



Рисунок 3.46 - Вид поперечного среза верхней части РЕ массообменного аппарата «МА-02-01» и извлеченные сфероиды (после кампании на стенде «СМ-2» ~ 5500 ч)

3.4.6 Испытания твердофазного источника кислорода (гранул оксида свинца)

В статических условиях автором с коллегами проведены исследования свойств специально разработанного материала твердофазного окислителя (гранулы, прессованные из высокодисперсных частиц PbO).

Экспериментальные работы, касающиеся использования заранее изготовленных элементов из оксидов компонентов теплоносителя в качестве источника растворенного кислорода, немногочисленны. Сведения по механическим характеристикам таких элементов, способам их изготовления практически отсутствуют. В связи с этим до начала экспериментов по исследованию МА была проведена работа по выбору типа, формы, материала, способа размещения источника.

В качестве исходного материала для изготовления элементов источника рассматривались порошки оксидов PbO , Bi_2O_3 , Pb_3O_4 . Из этих порошков гидравлическим прессованием в специальной матрице из резины изготавливались сфероиды $\varnothing$ 2,8 - 3,0 и 9,0 мм. Применялись давления прессования от 3,8 до 7,5 т/см². Предварительный анализ прочностных характеристик сфероидов (по наличию трещин, сколов, пыли и мелких частиц в засыпке после изготовления и последующих сдавливаний) позволил остановиться на сфероидах из оксида свинца $\varnothing$ 9,0 мм при давлении прессования (6,0 т/см²). Была измерена плотность материала сфероидов из PbO ,

полученных при давлении прессования $6,0 \text{ т/см}^2$, она оказалась равной $7,5 \pm 0,5 \text{ г/см}^3$. Из предварительного анализа прочностных характеристик прессованных сфероидов следует, что определяющую роль играет не только величина давления прессования, но и исходный материал. Для испытаний на термостойкость в расплаве свинца сфероиды из PbO были предварительно отожжены при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и облужены в емкости со свинцом.

Для проверки термостойкости твердофазного источника кислорода (сфероидов из PbO) был создан рабочий участок, состоящий из: емкости с расплавом свинца, узла ввода сфероидов, регулируемого нагревателя и термопары. Масса свинца $\sim 20 \text{ кг}$, максимально возможная температура - до $650 \text{ }^\circ\text{C}$, сфероиды из PbO - $\varnothing 9 \text{ мм}$ (давление прессования - 6 т/см^2).

Эксперимент проводился следующим образом. Емкость со свинцом разогревалась до заданной температуры, затем ее крышка открывалась, и в расплав резко погружались исследуемые сфероиды. Конструктивно устройство ввода было выполнено двух типов. Первый тип - это небольшая емкость из нержавеющей сетки со штоком вместимостью в 10 сфероидов. Второй тип - проволока из молибдена с нанизанными на нее 3 - 5 просверленными сфероидами, склеенными между собой кремнийорганической эмалью. После выдержки их в свинце $\sim 5 \text{ мин}$ они извлекались и подвергались визуальной ревизии. Емкость закрывалась крышкой и в ней поддерживалась постоянная температура. Через 5 мин после остывания сфероидов их вновь погружали в расплав. Серия состояла из 10 - 15 термоударов. Эксперименты проводились при температурах 400, 450, 500, 550, 600 и $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Следующая стадия испытаний состояла в проверке поведения сфероидов оксида свинца при замерзании свинцового теплоносителя и последующего разогрева до температуры $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Сфероиды помещались в стальной стакан, сверху и снизу закрытый сеткой из нержавеющей стали (с сечением ячейки - 4 мм). Стакан опускался при помощи штока под уровень расплава свинца при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и фиксировался в данном положении. Затем отключался обогрев рабочего участка, далее производилась его заморозка. После выдержки при комнатной температуре в течение 3 суток включался обогрев емкости, далее ее температура поднималась до $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Через 24 ч после достижения заданной температуры стакан со сфероидами извлекался, после чего производилась визуальная ревизия твердофазного источника кислорода.

Затем стакан вновь погружался в расплав свинца, далее производилась «заморозка» емкости. Вслед за этим процесс неоднократно повторялся при выдержках 10 и 30 суток и при максимальной температуре после «заморозки»: 450, 500 и $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Первая и вторая стадии испытаний показали полное отсутствие механических повреждений сфероидов оксида свинца. Не были выявлены сколы и трещины на его поверхности, не обнаружены фрагменты сфероидов на поверхности расплава свинца. Таким образом,

экспериментально подтверждена термостойкость твердофазного источника растворенного кислорода (сфероидов из PbO) при резком погружении из «холодной» газовой среды в расплав свинца, находящийся при температурах 400, 450, 500, 550, 600 и 650 °C, а также при циклических замораживаниях и разогревах.

Исследование изменения внешней геометрии сфероидов из оксида свинца в расплаве свинца при различных температурах проводилось одновременно с работой по изучению кинетики его растворения в стационарной установке (см. п.2.3 Главы 2).

Разрушений сфероидов не было обнаружено (рисунок 3.47). Изменение поверхности твердофазного источника растворенного кислорода при нахождении в расплаве свинца (при температурах 400, 450, 500, 550, 600 и 650 °C) показало, что растворение сфероидов PbO происходит равномерно до полного срабатывания без сколов и разрушений (рисунок 3.48). Фотографирование при сильном увеличении искусственно расколотых сфероидов также продемонстрировало, что растворение протекает достаточно равномерно. Даже наличие заполненных свинцом тонких каналов в теле оксидного источника не приводит к последующему его расколу (рисунок 3.49).



Рисунок 3.47 - Растворение сфероидов PbO в расплаве свинца

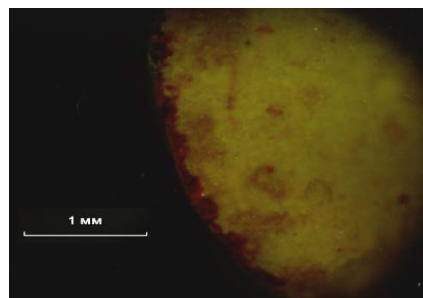
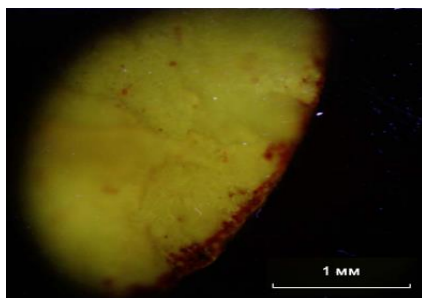


Рисунок 3.48 - Микрофотографии приповерхностной области сфероидов PbO

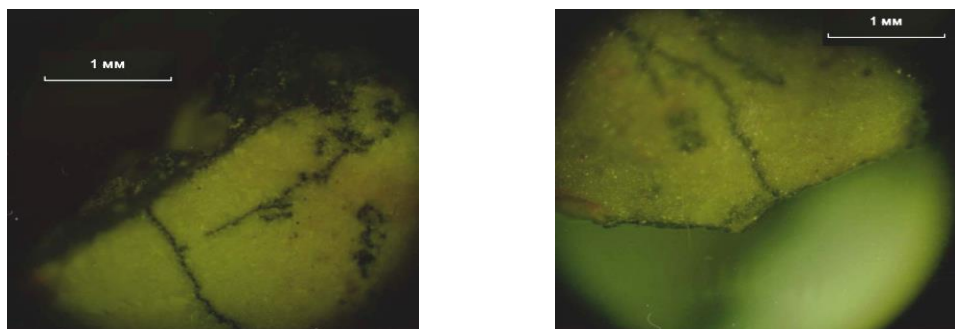


Рисунок 3.49 - Микрофотографии сколов сфероидов PbO
в приповерхностной области

3.4.7 Исследование прочности и химического состава гранул оксида свинца после выдержки в жидком свинце

Одним из важных вопросов при обосновании надежности массообменных аппаратов является вопрос постоянства свойств гранул оксида свинца после их длительного нахождения под уровнем ТЖМТ при рабочей температуре. Для решения упомянутого вопроса коллективом АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» под руководством автора выполнены экспериментальные исследования характеристик гранул оксида свинца после их выдержки в расплаве свинца при температуре $(420 \pm 10)^\circ\text{C}$ в безрасходном режиме в течение 6000 часов [142, 143].

Выдержка гранул оксида свинца выполнялась в герметичной емкости, заполненной свинцом. Герметичная емкость погружалась в шахтную печь, обеспечивающую поддержание заданной температуры в течение испытаний. Емкость была оснащена необходимыми средствами контроля температуры свинца и давления защитного газа. В качестве защитного газа использовался аргон.

В процессе испытаний производилось 8 отборов гранул для проведения исследований их характеристик. Отборы были выполнены через следующее время от начала испытаний: 500, 750, 1000, 1750, 2500, 3000, 4500 и 6000 ч.

Для гранул из каждой выемки были выполнены следующие исследования:

- измерения плотности гранул;
- измерения усилий разрушения гранул оксида свинца;
- определение прочности гранул при ударе;
- химический анализ состава гранул.

В результате исследования установлено, что среднее значение плотности гранул оксида свинца после выдержки в расплаве свинца на протяжении всех ресурсных испытаний составило $8,78 \pm 0,09$ г/см³.

Также в результате исследования усилия разрушения гранул не было выявлено влияния длительности выдержки гранул оксида свинца в жидком свинце на данный параметр. Значения средних усилий разрушения лежат в диапазоне от 53,9 до 68,5 кгс. Наблюдаемое минимальное значение усилия разрушения гранул составило 43 кгс, а максимальное – 81 кгс. Среднее значение усилия разрушения за все время проведения ресурсных испытаний составило 60,4 кгс.

По результатам испытаний гранул оксида свинца на прочность при ударе о твердую поверхность установлено, что выдержанные в свинце образцы оказались более прочными по сравнению с исходными гранулами. Это объясняется облуживанием поверхности гранул свинцом, который является защитным покрытием. Изучив внешний вид скола гранул, выдержанных в свинце, не было обнаружено никаких визуальных изменений в объеме гранул по сравнению с исходными гранулами.

Химический анализ состава образцов гранул оксида свинца перед и после выдержки в свинце в безрасходном режиме показал, что существенных изменений состава оксида свинца не происходит, т.е. зависимости химического состава от времени выдержки не выявлено.

3.4.8 Испытания внутреннего электрического нагревателя для экспериментальных массообменных аппаратов

Одним из важнейших элементов в конструкции массообменных аппаратов является внутренний электрический нагреватель, служащий как для повышения температуры в реакционной емкости МА, так и для создания конвекционного расхода через нее. От его длительной работоспособности зависит и срок службы всего массообменного аппарата. Основные требования, предъявляемые к такому нагревателю:

- длительный ресурс работы, равный сроку службы МА;
- возможность повышать температуру теплоносителя на заданную величину для требуемой подачи растворенного кислорода из массообменного аппарата;
- возможность работы в «пиковом» режиме для подачи максимально требуемого кислорода при 75 % от максимальной электрической мощности нагревателя.

Исходя из этих требований, в 2000 и 2001 г.г. при участии автора были разработаны и испытаны два типа внутреннего нагревателя (рисунок 3.50). Оба образца имели максимальную электрическую мощность ~ 2,5 кВт при 127 В. Их корпус выполнен из нержавеющей стали ЭИ-732, а нагревающая спираль - из нихрома. Длина всего нагревателя - 470 мм, греющей части - 300

мм, диаметр - 18 мм. Внутри каждого нагревателя, посередине длины греющей части, в изолирующей трубке из Al_2O_3 расположена термопара типа «хромель-алюмель» для контроля температуры нагревающей спирали, также позволяющая судить о работоспособности нагревателя.

Первый образец внутреннего нагревателя (рисунок 3.50) имел один электрический контакт на корпусе нагревателя, соединенный при помощи аргонодуговой сварки с корпусом массообменного аппарата. Второй электрический контакт был изолирован от первого при помощи засыпки из MgO и трубки из оксида алюминия. Его испытания показали надежную работу при 75 % электрической мощности нагревателя в течение 1000 ч (в расплаве свинца). Недостатком первого образца внутреннего нагревателя явилась неизолированность одного из контактов от корпуса нагревателя, то есть и от всего контура рабочего участка. В этом случае после вварки образца в корпус МА становится невозможной проверка целостности его внутренней изоляции, что неприемлемо.

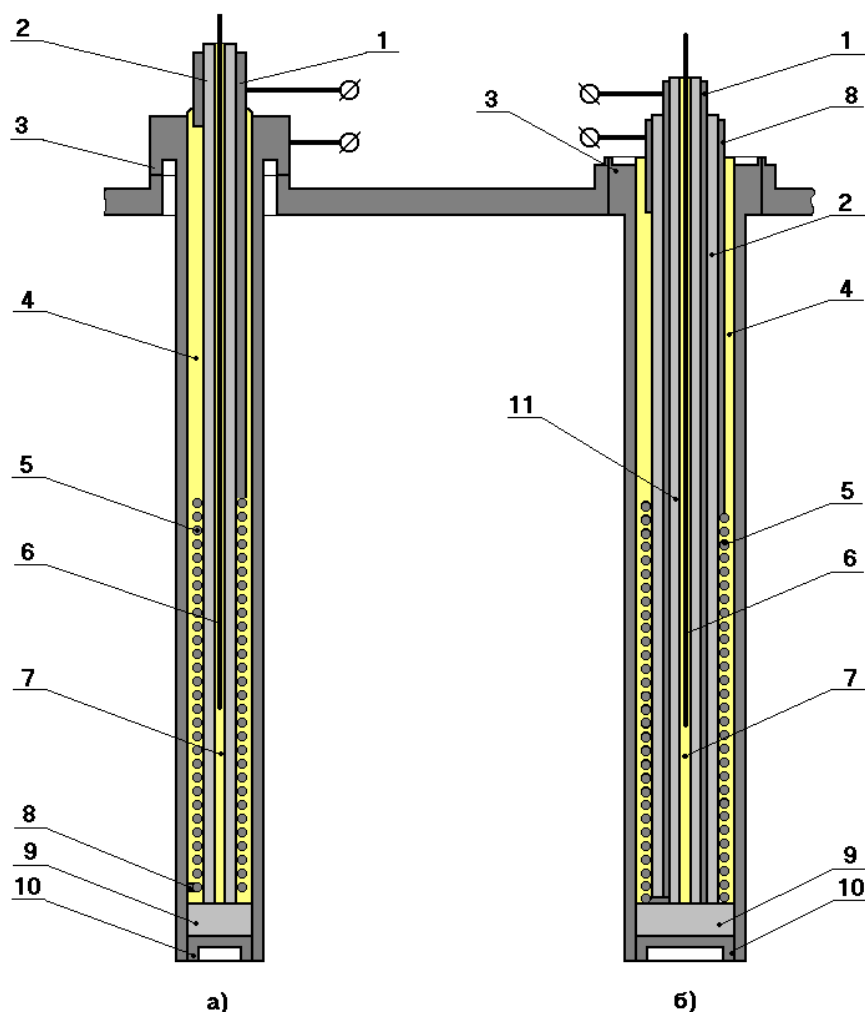
Исходя из этого, был разработан новый образец (рисунок 3.50 б), отличающийся от первого наличием обоих изолированных от корпуса электрических контактов. Всего было изготовлено 8 внутренних электрических нагревателей данного типа, с которыми в дальнейшем и проводились испытания.

Рабочий участок для проведения испытаний образцов внутренних нагревателей МА представлял собой вертикальную цилиндрическую емкость длиной 600 мм и диаметром 76 мм, выполненную из стали 12Х18Н10Т и заполненную свинцом. На верхней крышке, соединенной с емкостью при помощи охлаждаемого фланцевого соединения, располагался узел для установки внутреннего нагревателя и две погружные термопары в чехлах из стали 12Х18Н10Т.

После расплавления свинца в емкости в нее вводился внутренний нагреватель, фланцевое соединение герметизировалось, рабочий участок вакуумировался и заполнялся затем аргоном. Обогрев емкости отключался при 400 °С, далее вводился в работу внутренний нагреватель. Снимались его электрические и тепловые характеристики при различных значениях мощности (таблица 3.10).

Здесь: $Q_{\text{МА}}$ (кВт, % макс.) - электрическая мощность, поданная на нагреватель (% от максимально возможной); $t_{\text{вн.}}$ (°С) - температура внутри нагревателя; $t_{\text{нар.}}$ (°С) - температура расплава свинца вблизи стенки нагревателя; Δt (°С) - подогрев по отношению к начальной температуре; τ (ч) - время эксперимента.

Факт работоспособности внутреннего нагревателя при данных температурах также подтверждают две кампании на стенде «СМ-2», где общее время наработки составило более 2000 ч на мощностях 3 - 30 % от максимального возможного значения.



1 - первый электрический контакт; 2 - изолирующая трубка из Al_2O_3 ; 3 - узел сварочного соединения с корпусом МА; 4 - изолирующая засыпка из MgO ; 5 - нагревающая спираль; 6 - внутренняя термопара; 7 - внутренняя засыпка из MgO ; 8 - второй электрический контакт; 9 - изолирующая вставка из Al_2O_3 ; 10 - нижняя заглушка; 11 - дополнительная изолирующая трубка из Al_2O_3 .

Рисунок 3.50 - Принципиальные схемы конструкций внутренних нагревателей для экспериментальных массообменных аппаратов:
а) первый образец; б) второй (новый) образец

После проведения испытаний (таблица 3.10) был поставлен опыт по определению влияния «заморозки» расплава на теплоэлектрические характеристики внутреннего нагревателя. Проведенные пять термоциклов в диапазоне температур 24 - 500 °С не выявили изменения отклонений в его характеристиках.

Таблица 3.10 - Электрические и тепловые характеристики внутреннего нагревателя для МА погружного типа

$Q_{\text{МА}}$		$t_{\text{вн.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{нар.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
кВт	% макс.				
0,075	3	474	462	62	240
0,175	7	508	483	83	240
0,250	10	513	489	89	240
0,375	15	548	495	95	240
0,425	17	580	502	102	96
0,75	30	645	530	130	96
1,00	40	700	555	155	96
1,50	60	796	597	197	48

В следующем опыте была поставлена задача изучения поведения сфероидов оксида свинца, непосредственно контактирующих с внутренним нагревателем. Для этого на нагреватель был надет перфорированный снизу и сверху стакан, заполненный рассматриваемым твердофазным источником кислорода. Поверхность расплава свинца обдувалась водородосодержащей газовой смесью. Температурные циклы включали в себя выдержки при 400, 420, 500 и 550 $^\circ\text{C}$ в течение 250 ч для каждого с промежуточными замораживаниями расплава свинца. Визуальный осмотр поверхностей стакана и самого внутреннего нагревателя после окончания эксперимента показал отсутствие шлаковых отложений на них (рисунок 3.51). На поверхности расплава свинца также не было обнаружено фрагментов сфероидов PbO .

Таким образом, была разработана улучшенная конструкция электрического внутреннего нагревателя для массообменных аппаратов погружного типа. Проверена ее работоспособность, получены тепловые и электрические характеристики при 400 - 600 $^\circ\text{C}$ в течение 1000 ч.

Установлено отсутствие образования шлаковых отложений на поверхностях внутренних нагревателей, имевших температуру 400 - 600 $^\circ\text{C}$, и собственно реакционной емкости МА в условиях длительного (~ 1250 ч) непосредственного контакта последних со свинцом и сфероидными PbO .

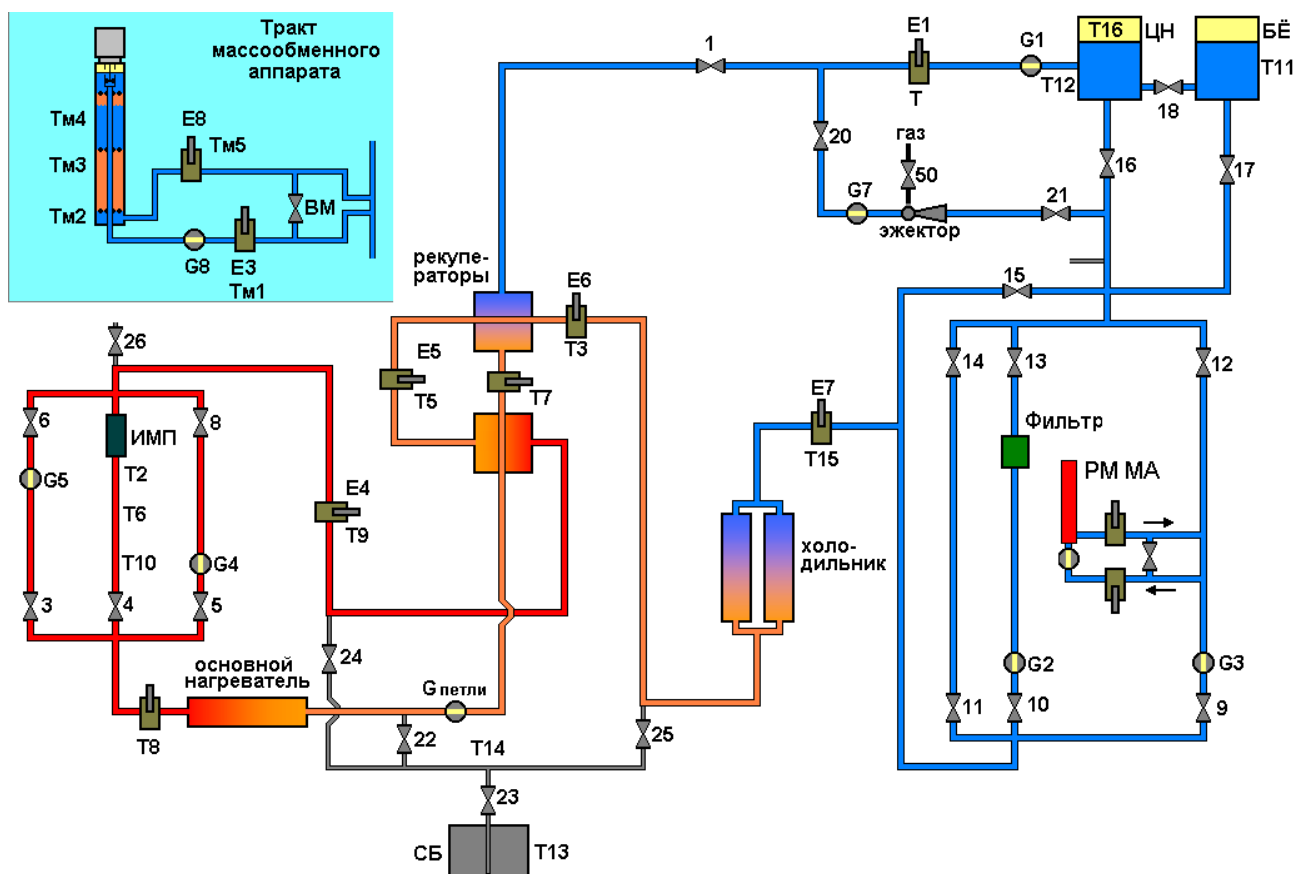


Рисунок 3.51 - Внешний вид внутреннего нагревателя МА нового типа до и после испытаний

3.5 Разработка и обоснование конструкций МА со встроенным насосом для циркуляционных стендов ГНЦ РФ - ФЭИ и ЦКБМ

Как уже отмечалось в разделе 3.4.1, в массообменном аппарате с одним внутренним нагревателем имелась возможность поддерживать кислородный режим в свинцовом теплоносителе за счет организации расхода через реакционную емкость МА при помощи запорной арматуры. Однако это происходило дискретно путем кратковременного приоткрытия вентиля и часто приводило к передозировке подачи кислорода в теплоноситель. Данный процесс требовал постоянного внимания дежурного персонала. В виду того, что температура свинцового расплава даже в «холодной» зоне достаточно высока (400 - 420 °С), при этом растворение оксида свинца происходит интенсивно, было принято решение о создании массообменного аппарата с собственным насосом (с регулируемой частотой вращения вала) как более управляемого устройства подпитки растворенным кислородом ТЖМТ циркуляционных стендов и как возможного кандидата на роль МА для РУ «БРЕСТ-ОД-300».

Данный тип МА с собственным встроенным осевым насосом при ведущей роли автора был разработан и проходил испытания в 2003 - 2004 г.г. на циркуляционном стенде «ТТ-2М» (рисунок 3.52) в ГНЦ РФ - ФЭИ [126, 133, 137, 141].



(Е - ДАК, Т - термопары, G - электромагнитные расходомеры, РМ МА - реальная модель массообменного аппарата, БЕ - буферная емкость, ЦН - центробежный насос, ИМП - источник металлических примесей)

Рисунок 3.52 - Принципиальная схема стенда «ТТ-2М»

Основные технологические параметры стенда «ТТ-2М»

Циркуляционный неизотермический стенд «ТТ-2М» с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем (эвтектическим сплавом 44,5% Рb - 55,5% Вi) предназначен для проведения работ по исследованию аппаратов и процессов технологии тяжелых теплоносителей.

Выше рассмотренные стенды «СМ-2» и «Х5» предназначены для проведения коррозионных испытаний сталей, где основным условием экспериментов является поддержание заданных параметров температуры и скорости теплоносителя, а также концентрации (ТДА) растворенного кислорода в нем. Проведение полного объема испытаний массообменных аппаратов на данных стендах весьма проблематично.

Стенд «ТТ-2М» обладает большими функциональными возможностями. Это связано с тем, что на нем имеется возможность моделирования различных нештатных ситуаций, например, таких как резкое развитие коррозии сталей, резкие изменения расхода и температурных полей теплоносителя и т.д. В связи с этим данный стенд был выбран для проведения полного объема

испытаний разрабатываемых в ГНЦ РФ – ФЭИ датчиков кислорода в ТЖМТ, массообменных аппаратов, образцов системы автоматизированного контроля и регулирования (САР) ТДА кислорода в свинецсодержащих теплоносителях для исследовательских петель и реакторных установок с ТЖМТ.

Основные технологические параметры стенда «ТТ-2М»:

- рабочая температура в контуре – 200 - 550°C;
- расход теплоносителя по основному контуру – до 5 м³/ч;
- теплоноситель – эвтектический сплав 44,5% Pb - 55,5% Bi;
- объем теплоносителя ~ 200 л.

Циркуляционный контур стенда «ТТ-2М» состоит из следующих основных элементов:

- 1) центробежного насоса типа ЦН-5/15 (ЦН) с напором 1,5 МПа и максимальным расходом до 5 м³/ч;
- 2) основного нагревателя мощностью до 150 кВт;
- 3) двух параллельных холодильников;
- 4) двух промежуточных рекуператоров;
- 5) сливного бака (СБ) объемом 250 л;
- 6) буферной емкости (БЕ), газовая полость которой сообщается с газовой полостью циркуляционного насоса;
- 7) источника металлических примесей (ИМП);
- 8) эжектора для впрыска газовых реагентных смесей;
- 9) специального байпаса для размещения испытываемых МА;
- 10) запорной арматуры;
- 11) средств контроля за тепловыми (термопары - Т) и расходными параметрами (расходомеры - G), а также за величиной ТДА кислорода на различных участках циркуляционного контура (кислородные датчики - E).

«Горячая» часть стенда выполнена из нержавеющей стали ЭИ-732, «холодная» - из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Для обеспечения работ стенд имеет следующие средства измерения параметров экспериментов:

- расход теплоносителя - электромагнитные расходомеры (9 точек контроля);
- расход газа - ротаметр, измеритель расхода газа «ИРГ-1000»;
- температура - термопары типа ХА (76 точек контроля);
- ТДА кислорода - ДАК, датчик активности кислорода (7 точек контроля);
- давление газа - манометры и мановаккууметры (12 точек контроля);
- уровень теплоносителя - контактные уровнемеры (7 точек контроля);

- состав газовой фазы - хроматограф «1700».

Сбор, обработка, визуализация и архивирование оперативных технологических данных осуществляются на стенде «ТТ-2М» с помощью компьютерной системы мониторинга.

Конструкция и принцип работы массообменного аппарата «МА-ОН»

Экспериментальный образец данного массообменного аппарата был оснащен встроенным осевым насосом для создания расхода свинца через его реакционную емкость.

Массообменный аппарат «МА-ОН» состоит из трех основных камер (см. рисунок 3.53 на примере конструкции «МА-ОН-2»). Средняя камера - это основная реакционная емкость МА, ограниченная сверху щелевидной решеткой с шириной щели 2 мм. Выбор щелевидных решеток обусловлен тем, что выполнение перфорации в виде круглых отверстий является неэффективным. Это связано с тем, что, как показали эксперименты, сфероиды вверху реакционной емкости срабатываются через какое-то время до размеров, соизмеримых с размером отверстий решетки. Всплывая, сфероиды перекрывают отверстия, что приводит почти к полному прекращению расхода через РЕ массообменного аппарата.

Верхняя камера расположена над средней и является дополнительной реакционной емкостью, где срабатываются остатки сфероидов $d \leq 2$ мм из основной реакционной емкости. Верхняя камера ограничена сверху щелевидной решеткой с шириной щели 1 мм.

Нижняя камера является хранилищем сфероидов на весь требуемый ресурс работы МА. При срабатывании засыпки из PbO в средней камере сфероиды всплывают в основную реакционную емкость из нижней камеры, так как плотность оксида свинца меньше чем у свинца (свинца-висмута).

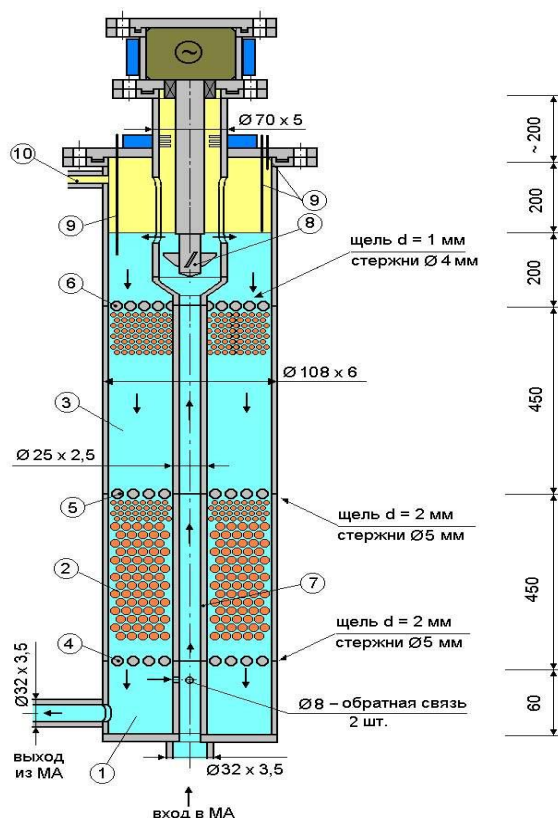
Сфероиды PbO, которые могли раствориться до диаметра < 1 мм, должны были всплыть через верхнюю решетку на поверхность ТЖМТ в МА и больше в процессе растворения не участвовать.

В экспериментальном массообменном аппарате со встроенным осевым насосом «МА-ОН-1» (в отличие от конструкции «МА-ОН-2», показанной на рисунке 3.53) [126, 127, 137] нижняя камера не делалась, так как она является только хранилищем засыпки из сфероидов PbO и обуславливает ресурс работы аппарата. Примененный в качестве побудителя расхода через РЕ осевой насос (с диаметром колеса 62 мм и углом наклона четырех лопастей 10°) был рассчитан на максимальную производительность $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$. Загрузка сфероидов PbO в данном МА составляла 11,4 кг.

Массообменный аппарат «МА-ОН-2» ($\varnothing 106$ мм, $H \sim 1560$ мм) [126] имеет раздел фаз «теплоноситель - газовый объем» на высоте ~ 1160 мм от дна. МА разделен по высоте на 4 основных камеры при помощи 3 щелевых решеток (4, 5, 6). Нижняя камера (1) высотой 60 мм

предназначена для организации выхода теплоносителя. Две камеры высотой по ~ 500 мм содержали сфероиды из PbO , одна из них - реакционная емкость (2) была заполнена сфероидом $\varnothing 11$ мм (10,4 кг) и $\varnothing 2,8$ мм (0,15 кг), имитирующими отработанные (подрасстворившиеся) частицы гранулы PbO . Верхняя камера (3) содержала сфероиды $\varnothing 2,8$ мм - 0,85 кг. Суммарная загрузка составила 11,4 кг оксида свинца. Над верхней решеткой располагается крыльчатка осевого насоса (ОН) (8), к которой подавался теплоноситель по трубе (7).

Массообменный аппарат был смонтирован на «холодном» байпасе стенда «ТТ-2М» таким образом, чтобы уровень теплоносителя в нем соответствовал уровням в буферной емкости и баке насоса стенда (рисунок 3.54). МА соединялся с основным циркуляционным контуром трубопроводами $\varnothing 32 \times 3,5$ мм, а также по газу с буферной емкостью. Была предусмотрена возможность отсечения рабочего участка с массообменным аппаратом при помощи жидкометаллических вентилях от основного контура.



1 - нижняя камера; 2 - реакционная емкость; 3 - верхняя камера; 4, 5 - щелевидные решетки ($d_{\text{щели}} = 2$ мм); 6 - щелевидная решетка ($d_{\text{щели}} = 1$ мм); 7 - подводящая труба; 8 - крыльчатка осевого насоса; 9 - контактные уровнемеры (3 шт.); 10 - труба газо-вакуумного контура

Рисунок 3.53 - Схема экспериментального образца массообменного аппарата типа «МА-ОН-2» и внешний вид его насоса

Вентиль ВМ (см. рисунок 3.54) служит для создания расхода через МА по принципу «сам на себя» для уменьшения поступления кислорода в основной контур при больших расходах.

Электромагнитный расходомер G3 предназначен для определения расхода теплоносителя через байпас, а G1 - для определения основного расхода на стенде «ТТ-2М». На входной линии рабочего участка перед массообменным аппаратом расположен датчик активности кислорода капсульного типа E3 и электромагнитный расходомер G8, служащий для определения расхода через массообменный аппарат, создаваемого его встроенным осевым насосом. На выходном трубопроводе рабочего участка расположен ДАК E8 для определения ТДА кислорода в свинце-висмуте после его прохождения через МА.

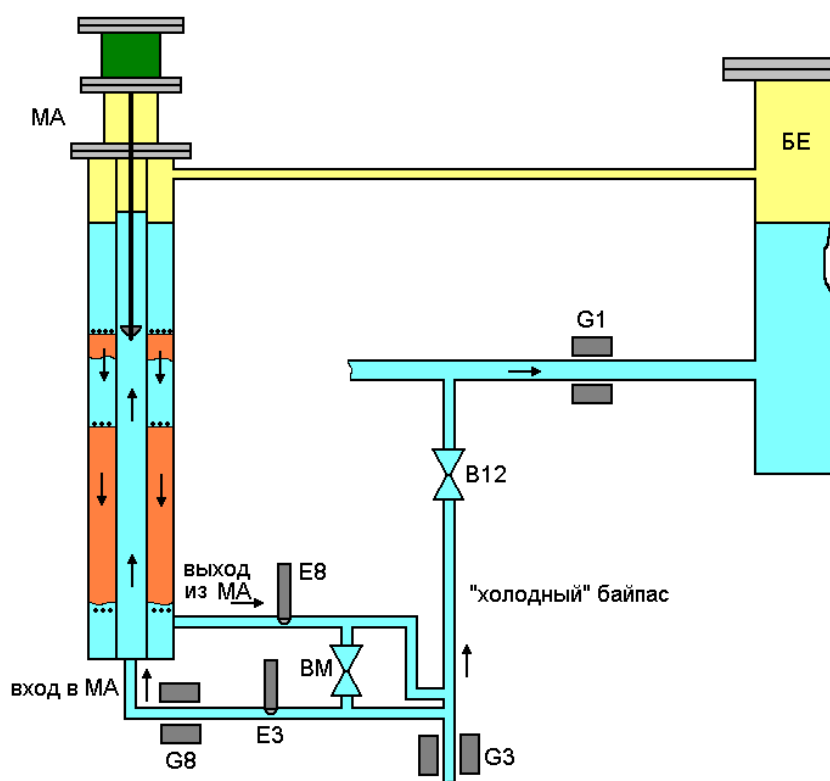


Рисунок 3.54 - Принципиальная схема размещения массообменного аппарата «МА-ОН-2» на стенде «ТТ-2М» (Е - ДАК, G - электромагнитные расходомеры)

Таким образом, при помощи двух ДАК определялась концентрация (ТДА) растворенного кислорода в теплоносителе на входе в МА и на выходе из него. Данное решение позволило определить производительность конструкции массообменного аппарата.

Контроль уровня теплоносителя в емкости массообменного аппарата производился при помощи трех контактных уровнемеров, а контроль температуры в рабочем участке с МА осуществлялся шестью термопарами типа «хромель-алюмель».

Для поглощения кислорода, поступающего из массообменного аппарата, был создан в составе стенда «ТТ-2М» другой рабочий участок с источником металлических примесей (ИМП). Он представлял собой цилиндрическую емкость с объемом $\sim 1,4$ л, в которой между перфорированными решетками находилась стружка из стали Ст.30. ИМП располагается на одном из трех байпасов (на «горячей» стороне) контура после основного нагревателя. Расход через него регулировался вентилем 4 при неизотермическом режиме работы стенда «ТТ-2М» (рисунок 3.52). Для создания конвективного расхода в изотермическом режиме через ИМП, последний оборудован встроенным и внешним регулируемыми нагревателями, позволяющими создавать поток примеси железа, растворенной в свинце-висмуте, в контур стенда. Рабочие температуры ИМП: 400 - 600°C.

Полученные результаты

Вначале были определены характеристики осевого насоса $G_{MA} = f(\nu_{насоса})$. Стенд работал в изотермическом режиме при ~ 420 °C. Байпас с МА был отсечен от основного контура, вентиль ВМ находился в закрытом состоянии, а газовый объем массообменного аппарата был отсечен от буферной емкости. Результаты апробации насоса показали, что заметный расход теплоносителя через массообменный аппарат (от $\sim 0,45$ - 0,57 мВ) начинается при частоте двигателя осевого насоса на уровне 15 Гц и дальше увеличивается практически линейно, достигая значения до 0,85 мВ при 50 Гц (1350 об./мин.) (рисунок 3.55). Измерение давления в газовом объеме МА показало, что повышение данного параметра за счет поднятия уровня теплоносителя также начинается при 15 Гц и достигает максимума при 50 Гц (рисунок 3.56). Максимальный перепад давлений составил $\sim 0,15$ МПа.

Расход свинца-висмута через МА определялся электромагнитным расходомером в милливольтках, их пересчет в привычные единицы измерения ($\text{м}^3/\text{ч}$) осуществлялся по формуле

$$Q = 0,8 \cdot E - 0,18, \quad (3.5)$$

где: Q - объемный расход теплоносителя, $\text{м}^3/\text{ч}$; E - ЭДС электромагнитного расходомера, мВ.

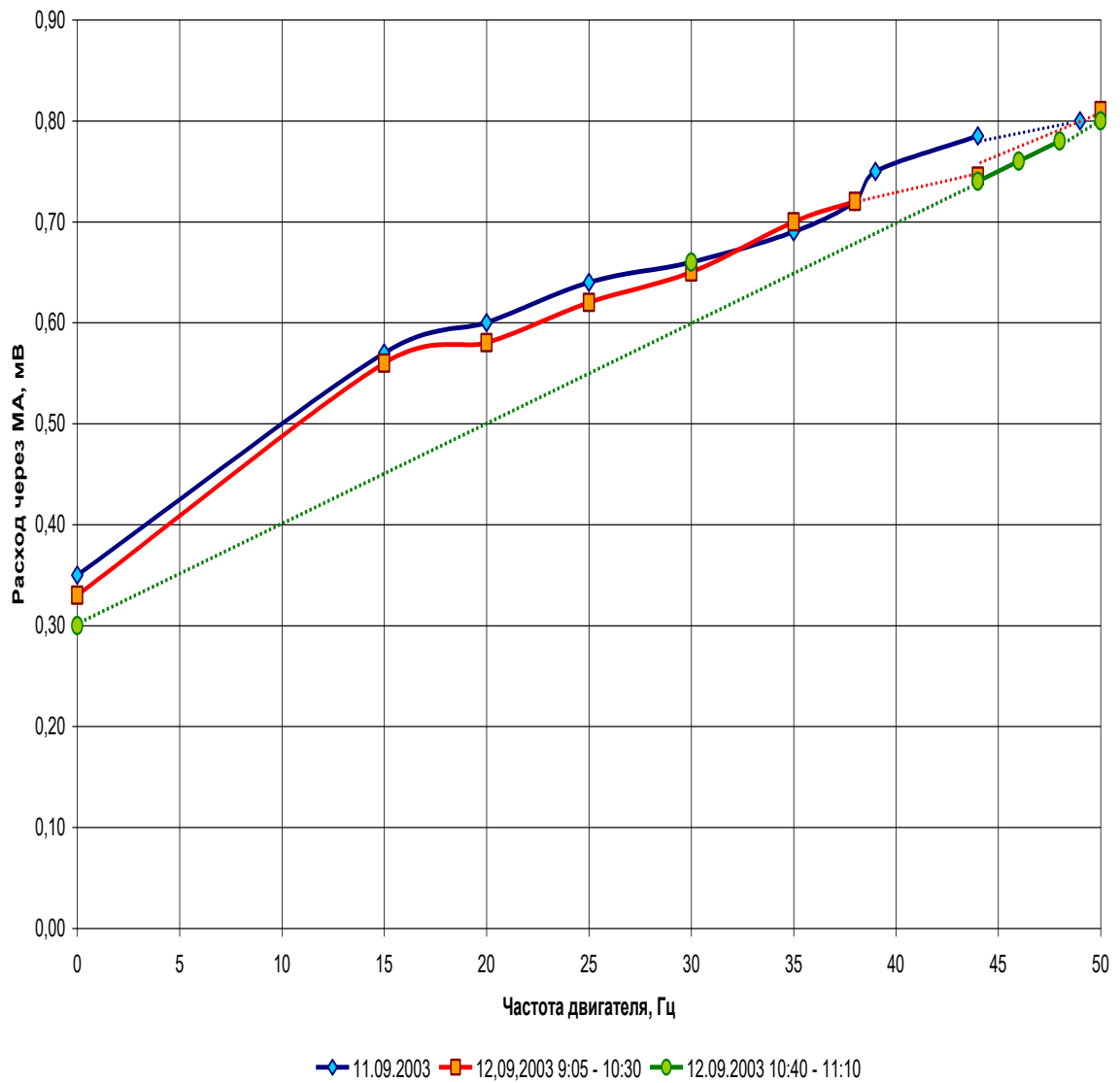


Рисунок 3.55 - Изменение расхода Рb-Vi через массообменный аппарат «МА-ОН-2» в зависимости от частоты двигателя осевого насоса

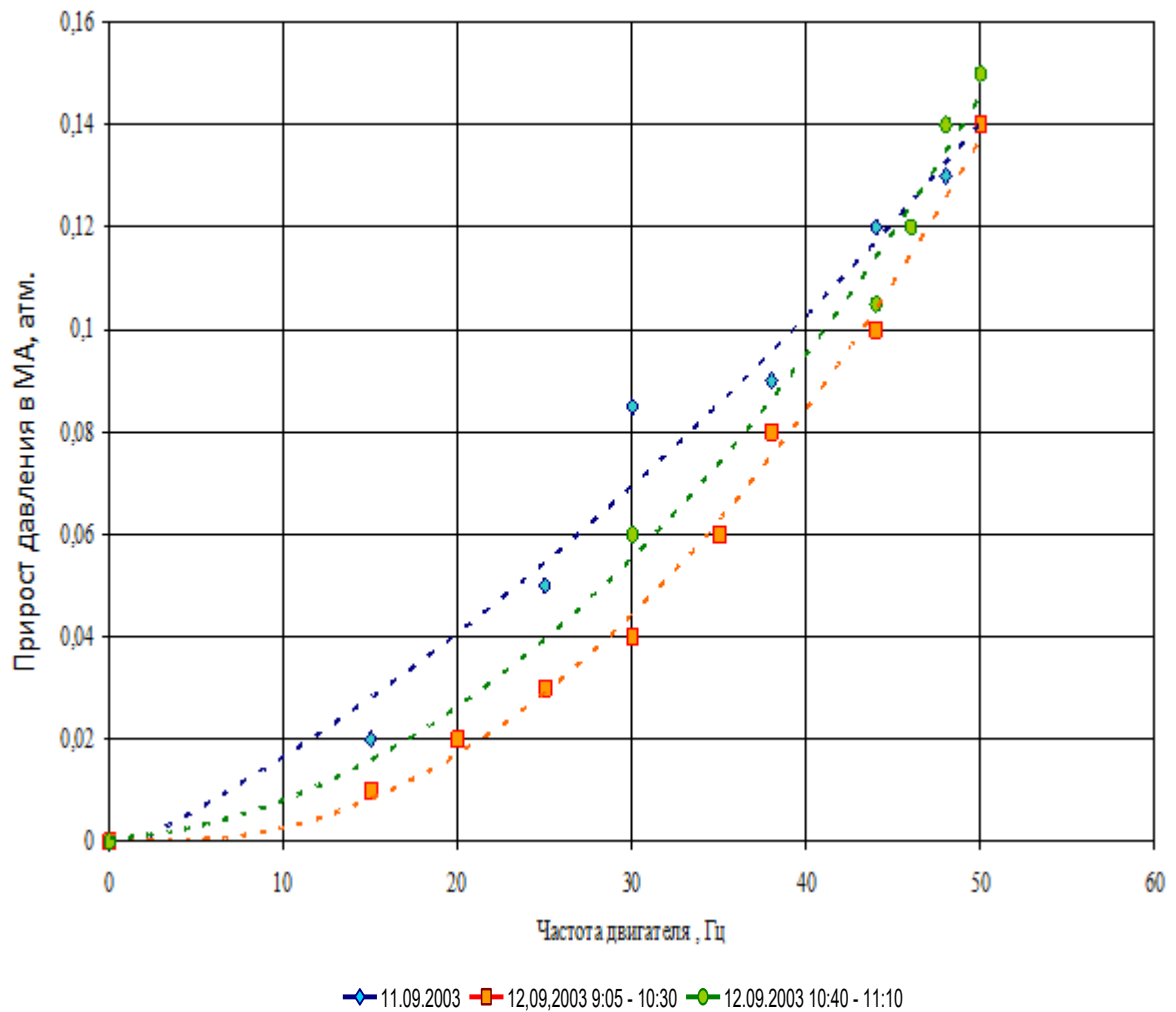


Рисунок 3.56 - Изменение давления в газовом объеме массообменного аппарата «МА-ОН-2» в зависимости от частоты двигателя осевого насоса

Максимальная производительность массообменного аппарата была определена методом измерения ТДА по показаниям ДАК8 на выходе из рабочего участка МА как предельно возможная подача обогащенного (или насыщенного) кислородом теплоносителя в контур (таблица 3.11).

$$q_{[O]}^{ДАК8} = G_{Pb-Bi} \cdot \rho_{Pb-Bi} \cdot \frac{(C_{[O]}^{\tau} + C_{[O]}^{\tau-1})}{2} \cdot 10 / \Delta \tau, \text{ г/ч}, \quad (3.6)$$

где: G_{Pb-Bi} - расход теплоносителя через МА, м³/ч; ρ_{Pb-Bi} - плотность теплоносителя, кг/м³; $C_{[O]}^{\tau}$, $C_{[O]}^{\tau-1}$ - концентрации кислорода в теплоносителе в момент времени τ и $\tau-1$ при данной температуре, соответственно, % мас.; τ - время, ч.

Таблица 3.11 - Производительность массообменного аппарата «МА-ОН-2» по количеству кислорода ($q_{[O]}$) на выходе из МА (стенд «ТТ-2М», октябрь 2003 г.)

Дата	Показания ДАК 8, мВ	Температура БН*, Т12, °С	Расход через МА, G8, м ³	$q_{[O]}$, г[O]/ч
20.10. 20:52	117	414	0,00	
21.10. 09:06	107	412	0,25	1,52
21.10. 18:04	122	418	0,00	
21.10. 19:01	103	416	0,28	1,90
22.10. 3:52	112	413	0,00	
22.10. 9:22	116	410	0,32	1,85
22.10. 13:55	140	417	0,00	
22.10. 14:50	95	411	0,34	2,25
22.10. 22:03	143	417	0,00	
22.10. 22:27	97	414	0,33	2,13

БН- бак насоса.*

В процессе экспериментов была выявлена одна особенность массообменного аппарата: необходимость поддержания с достаточной точностью уровня теплоносителя в нем. Это связано с тем, что расстояние от крыльчатки до нижнего ряда выходных отверстий составляло ~ 25 мм. Если в первоначальный момент запуска насоса массообменного аппарата уровень теплоносителя находился не выше крыльчатки, то расход через МА начинался при частоте 15 Гц. Если же уровень находился в районе выходных отверстий, то это имело место при ~ 7 Гц. При работе главного циркуляционного насоса стенда всегда происходят колебания уровня теплоносителя из-за изменения основного расхода, отключений или включений байпасов и т.д.

Данный факт надо предусмотреть при использовании данного типа МА для любого стенда и реакторных установок с ТЖМТ.

В связи с тем, что испытания данного массообменного аппарата совпали по времени с испытаниями САР ТДА (материалы по разработке этой системы см. в разделе 3.10 настоящей диссертации) и проходили одновременно, можно привести несколько примеров полученных результатов.

На рисунке 3.57 представлены результаты первых экспериментов по апробации подобранных параметров системы регулирования в изотермическом режиме работы циркуляционного контура стенда «ТТ-2М» при регулировании ТДА кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе по показаниям ДАК1 (в режиме выхода из режима раскисления СВТ на уставки ЭДС ДАК равные 240 и 270 мВ, соответственно) [144 – 146]. Данные, представленные

на графиках указанного рисунка, подтверждают правильность выбора параметров регулирования САР ТДА.

На рисунке 3.58 приведен график перехода системы с уставки 210 мВ на уставку 180 мВ с дальнейшим удержанием этой уставки в течение длительного времени. Из характера переходного процесса видно, что САР ТДА достаточно быстро переводит объект регулирования в новое состояние, причем практически без перерегулирования. Данный эксперимент интересен тем, что переход осуществлен за достаточно короткий промежуток времени (0,25 ч) с помощью испытываемого МА со встроенным насосом.

Таким образом, впервые были осуществлены стендовые испытания массообменного аппарата с встроенным осевым насосом. Общее время работы массообменного аппарата составило 1152 ч. Осевой насос уверенно управлялся как в ручном режиме от частотного регулятора, так и в автоматическом от системы автоматизированного регулирования. МА уверенно поддерживал различные кислородные режимы контура в диапазоне 400 - 150 мВ ($6 \cdot 10^{-8}$ - $9 \cdot 10^{-5}$ % мас.).

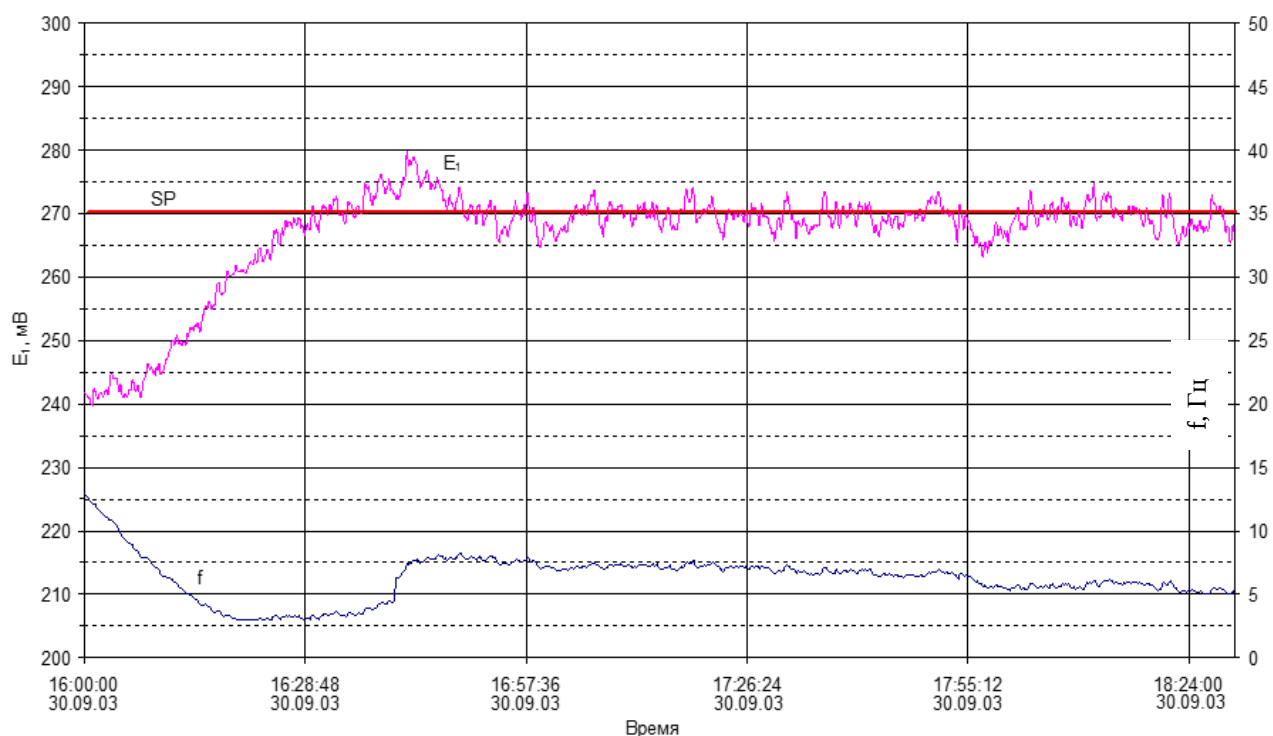


Рисунок 3.57 - Поддержание уставки (SP) 270 мВ по показаниям ДАК (E1) (f - частота двигателя МА)

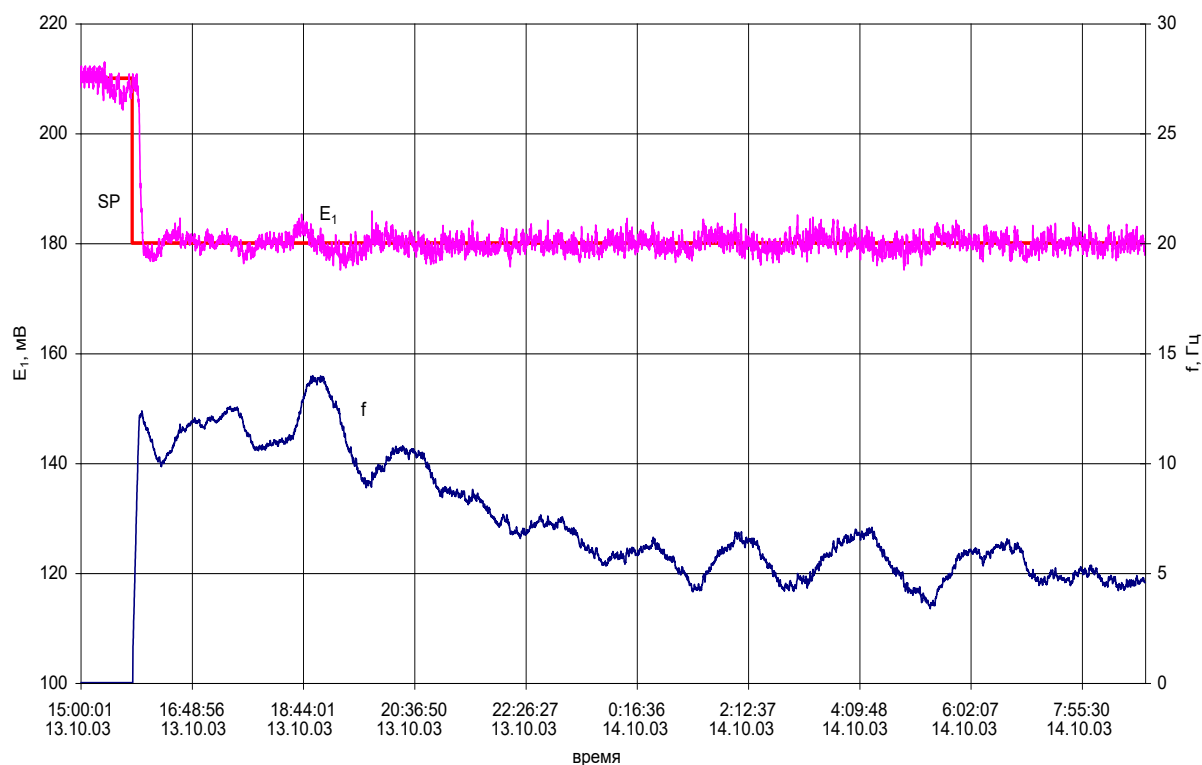


Рисунок 3.58 - Регулирование при переходе с уставки 210 мВ на уставку 180 мВ по показаниям ДАК (E1) (f - частота двигателя МА)

При этом были подтверждены основные схемно-конструкторские решения, заложенные при разработке данного массообменного аппарата, в том числе: использование встроенного насоса, применение щелевидных решеток, геометрические характеристики камер и т.д.

Применение МА со встроенным осевым насосом на других установках

В 2013 г. под руководством автора были разработаны, изготовлены и поставлены на стенд «БРЕСТ» (ЦКБМ) (рисунок 3.59) два МА с осевыми насосами (МА-ОН-3) для испытаний моделей проточной части и моделей подшипникового узла в расплаве свинца для главного циркуляционного насосного агрегата (ГЦНА) РУ «БРЕСТ-ОД-300».

Указанный стенд предназначен для проведения испытаний ГЦНА и модели парогенератора.

Технические характеристики стенда «БРЕСТ»:

Максимальный расход модельного насоса, м ³ /с	1,069
Напор, м	3,2
Максимальная потребляемая мощность модельного насоса, кВт	600
Температура свинцового теплоносителя, °С	360 - 600
Максимальная мощность двигателя модельного подшипника, кВт	50

Масса теплоносителя, кг	60000
Регулирование частоты вращения двигателя модельного подшипника в диапазоне, Гц	1 - 20
Избыточное давление аргона в емкостях и трубопроводах, МПа	0,06

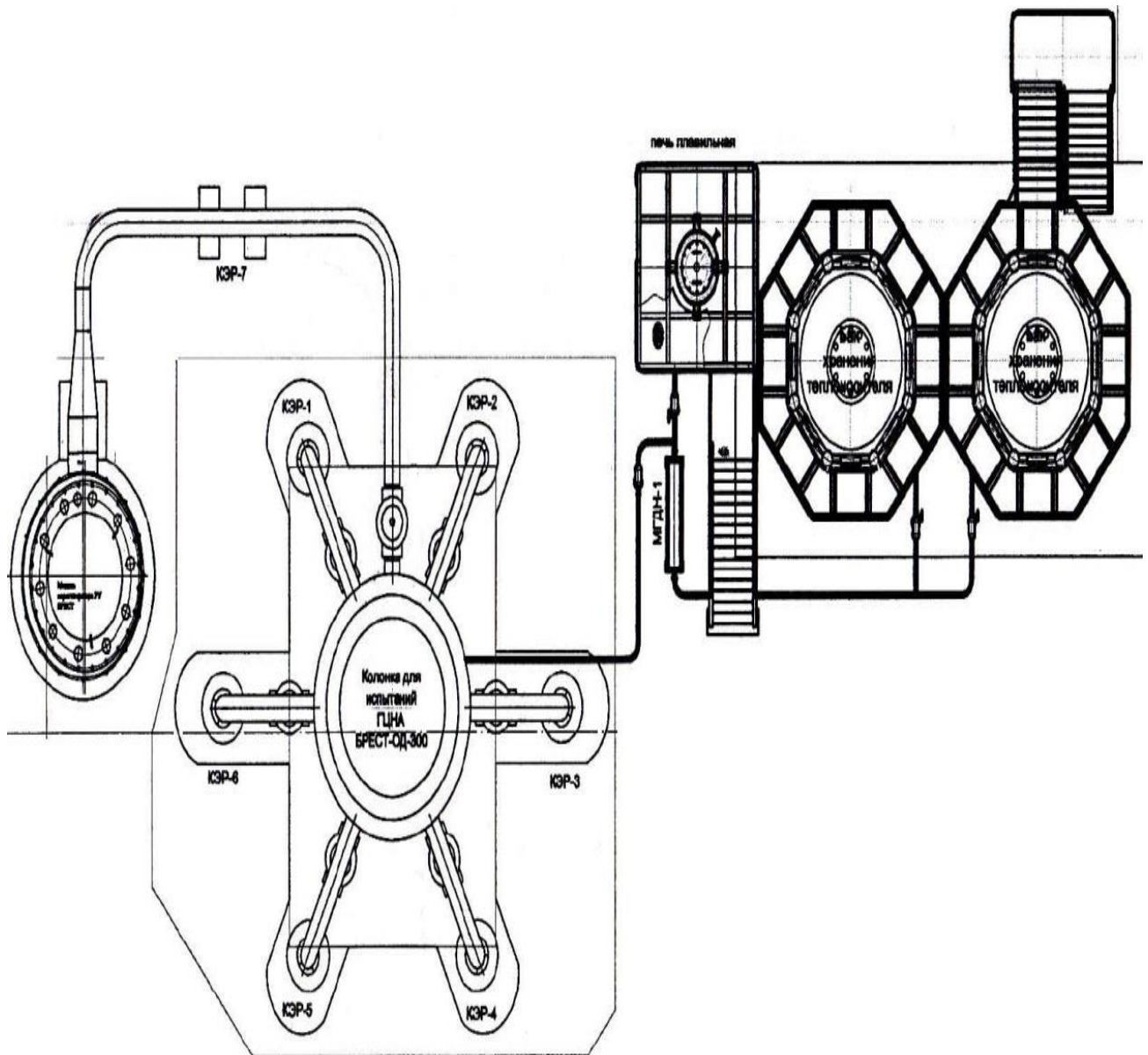


Рисунок 3.59 - Структурная схема стенда «БРЕСТ» (ЦКБМ)

Конструкция и принцип работы массообменного аппарата «МА-ОН-3»

Массообменные аппараты (2 шт.) предназначены для управляемой подачи растворенного кислорода в теплоноситель с целью обеспечения коррозионной защиты и безаварийной эксплуатации стенда.

Реакционная емкость МА включает (рисунок 3.60): корпус (1), днище (2), нижнюю и верхнюю решетки (3, 4), засыпку из гранулированного оксида свинца (5), подводящую трубу (6); насос (7).

Газовый контур верхней полости массообменного аппарата сопряжен по уровню теплоносителя с газовой полостью стенда.

Технические характеристики МА приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 - Характеристики массообменного аппарата «МА-ОН-3»

<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>
Рабочая среда	свинец
Диапазон рабочих температур на входе в МА, °С	400 - 580
Геометрические параметры реакционной емкости: диаметр, мм высота слоя засыпки, мм количество щелевых решеток, шт. диаметр подводящей трубы, мм Параметры твердофазного средства окисления: материал диаметр гранул, мм масса засыпки, кг	114 500 2 20 × 2 оксид свинца 9 - 10 17
Параметры насоса: тип мощность электродвигателя, Вт частота вращения, об./мин.	осевой 750 0 - 1350

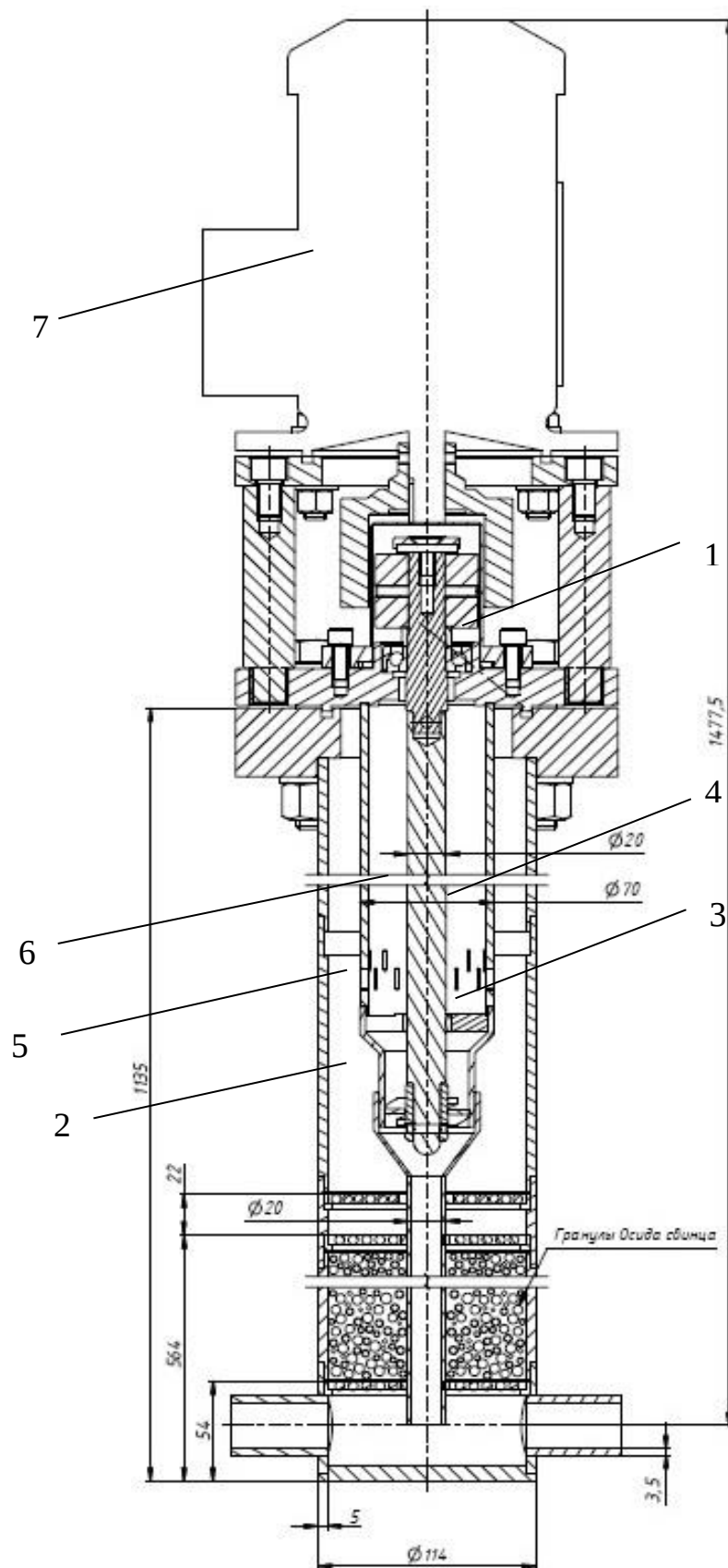


Рисунок 3.60 - Чертеж МА с осевым насосом

Рекомендации по применению МА со встроенным насосом

Массообменные аппараты данного типа можно рекомендовать для использования на крупных экспериментальных стендах, ядерных энергетических установках и ускорительно-управляемых системах с ТЖМТ, где требуется большая производительность по кислороду и длительный ресурс работы.

3.6 Разработка и обоснование конструкции МА с дискретной подачей газовой среды для циркуляционных стендов ГНЦ РФ - ФЭИ, НИКИЭТ, ЦНИИ КМ «Прометей», НГТУ и стенда «CIRCE» (ENEA, Италия)

Разработки МА газлифтного типа (с непрерывной подачей газовой среды) и МА с дискретной подачей газовой среды при ведущей роли автора начались с 2005 г. и завершились оформлением патентов на изобретения [104, 105].

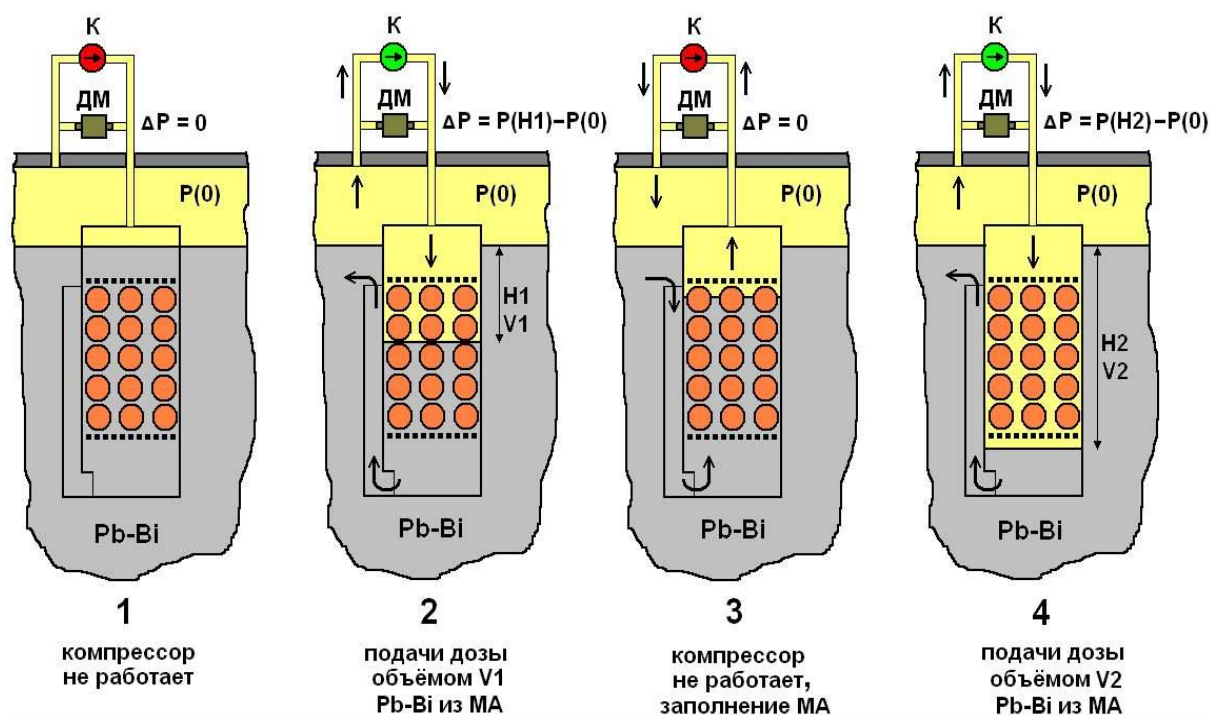
Принцип работы МА с дискретной подачей газовой среды

Указанный МА является устройством, работа которого основана на принципе газового поршня (рисунок 3.61). Один рабочий цикл данного устройства выглядит следующим образом [147 – 149]: в газовую трубу с помощью компрессора подается инертный газ (аргон), который через канал вытесняет теплоноситель, обогащенный кислородом, из реакционной емкости в основной контур установки или рабочего участка, где установлен МА. После подачи порции расплава из массообменного аппарата компрессор отключается, и расплав возвращается в реакционную емкость, смешиваясь с остатками окисленного расплава из нижней камеры. Нижняя камера играет роль камеры смешения. Неотъемлемой частью МА с дискретной подачей газовой среды является индивидуальный газовый контур.

В данной конструкции массообменного аппарата для реализации обратной связи предусмотрено наличие камеры смешения, в которой теплоноситель, прежде чем пройти через реакционную емкость, будет смешиваться с уже окисленным теплоносителем.

Дозированный ввод кислорода обеспечит использование газопоршневого принципа работы массообменного аппарата. Изменяя величину максимального давления, создаваемого компрессором, можно регулировать подаваемую из МА порцию (дозу) кислорода.

В рассматриваемой конструкции отсутствуют изделия, находящиеся под уровнем ТЖМТ, которые могут выйти из строя (например, нагреватель или насос), что приведет к необходимости их замены, а соответственно, к остановке и разгерметизации установки. Замену компрессора в случае выхода его из строя можно выполнить без разгерметизации установки.



К - компрессор; ДМ - дифманометр; P - давление; H - высота, на которую вытесняется металл из МА; V - объем вытесненного теплоносителя

Рисунок 3.61 - Схема рабочего цикла МА с дискретной подачей газовой среды

В данном массообменном аппарате обеспечена автономность процесса подачи кислорода в контур, то есть независимость величины потока растворенного кислорода на выходе из МА от гидравлических характеристик контура.

Для исследования характеристик массообменных аппаратов данного типа были разработаны несколько образцов МА.

Конструкция массообменного аппарата с дискретной подачей газовой среды для проведения его испытаний на стенде «ТТ-2М»

Схема первой конструкции МА с дискретной подачей газовой среды приведена на рисунке 3.62 (2006 г.). Образец устройства представлял собой цилиндр диаметром 85 мм и высотой 305 мм, внутри которого находились:

- *реакционная емкость*, в которую помещена засыпка из сфероидов PbO (масса ~ 6 кг), РЕ ограничена сверху и снизу *целевыми решетками* для того, чтобы удерживать сфероиды PbO внутри РЕ МА;
- *нижняя камера*, необходимая для организации обратной связи с целью предотвращения «отравления» PbO;
- *верхняя камера*, которая в данном случае необходима для размещения ДАК;

- труба для входа и выхода теплоносителя, соединяющая верхнюю и нижнюю камеры.

Расположенное в верхней камере отверстие предназначено для заполнения аппарата теплоносителем и вытеснения теплоносителя, обогащенного кислородом, из МА в основной контур.

К крышке массообменного аппарата была приварена газовая труба и чехол для установки ДАК.

Индивидуальный газовый контур МА (рисунок 3.63) состоял из следующих элементов:

- компрессора в герметичном корпусе с аэрозольным фильтром, предназначенного для подачи газа в массообменный аппарат и, соответственно, подачи из него обогащенного кислородом расплава в основной контур стенда;
- клапанов, предназначенных для отсечения газового контура МА от газового объема стенда, что позволяло проводить ремонтные и наладочные работы газового контура массообменного аппарата без разгерметизации всего стенда;
- вентиля тонкой регулировки, предназначенного для регулирования максимального давления, создаваемого компрессором;
- дифманометра для определения разности давления на выходе из компрессора и на его входе;
- электромагнитного газового клапана, предназначенного для достижения максимально возможных для данного компрессора параметров.

Все элементы индивидуального газового контура МА были собраны на одной станине.

Основные технологические параметры стенда «ТТ-2М» были указаны в п. 3.5. Рассматриваемый массообменный аппарат был смонтирован в буферной емкости данного стенда (рисунок 3.64). Рядом с МА в указанном стенде были расположены два ДАК, один из которых был размещен в самой буферной емкости, а другой был установлен на выходе из МА.

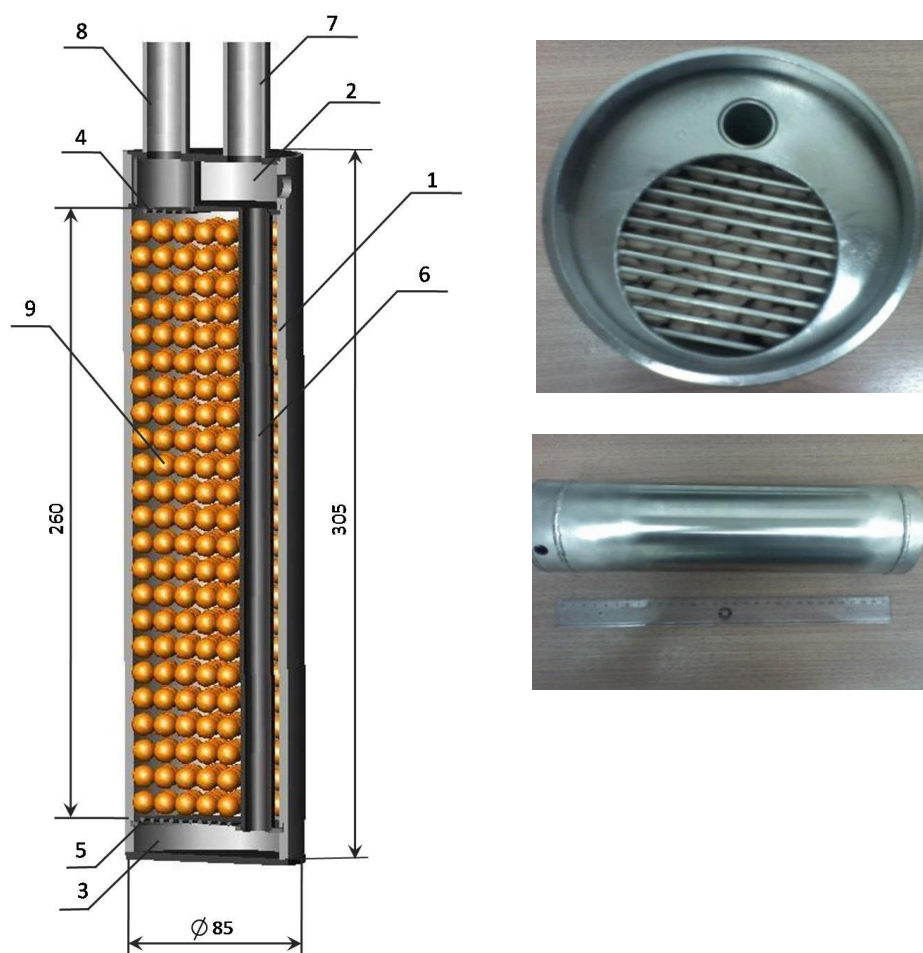
Массообменный аппарат испытывался в составе автоматизированной системы регулирования ТДА кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе.

Полученные результаты

Программа испытаний включала в себя следующие основные этапы:

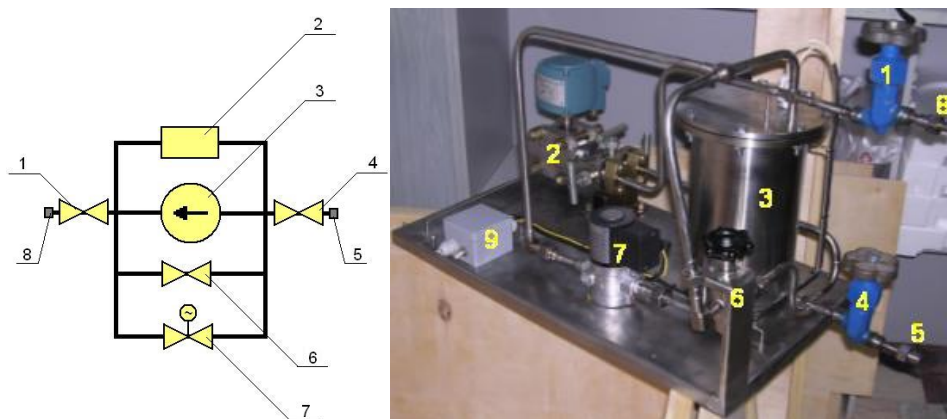
- подбор оптимальных параметров работы автоматизированной системы управления в изотермическом и неизотермическом режимах с помощью алгоритмов с обратной и без обратной связи;
- испытание МА при различных уставках автоматизированной системы управления по величине активности кислорода;

- испытание массообменного аппарата при санкционированных оператором изменениях текущей уставки автоматизированной системы управления по величине активности кислорода (как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения);
- испытание МА в условиях имитации развития коррозионных процессов в контуре (при работе источника металлических примесей);
- экспериментальное определение производительности массообменного аппарата.



1 - реакционная емкость; 2, 3 - верхняя и нижняя камеры; 4, 5 - верхняя и нижняя решетки; 6 - канал подвода (отвода) теплоносителя; 7 - газовая труба; 8 - чехол под ДАК; 9 - оксид свинца

Рисунок 3.62 - Схема и внешний вид МА с дискретной подачей газовой среды для стенда «ТТ-2М»



1, 4 - клапаны; 2 - дифманометр «САПФИР-22МП»; 3 - компрессор «Microwood M41BX A.C.» в герметичном корпусе; 5, 8 - штуцеры присоединительные; 6 - вентиль тонкой регулировки; 7 - электромагнитный газовый клапан «ВФ 1/2Н-4»; 9 - разводная коробка

Рисунок 3.63 - Схема и внешний вид индивидуального газового контура МА с дискретной подачей газовой среды

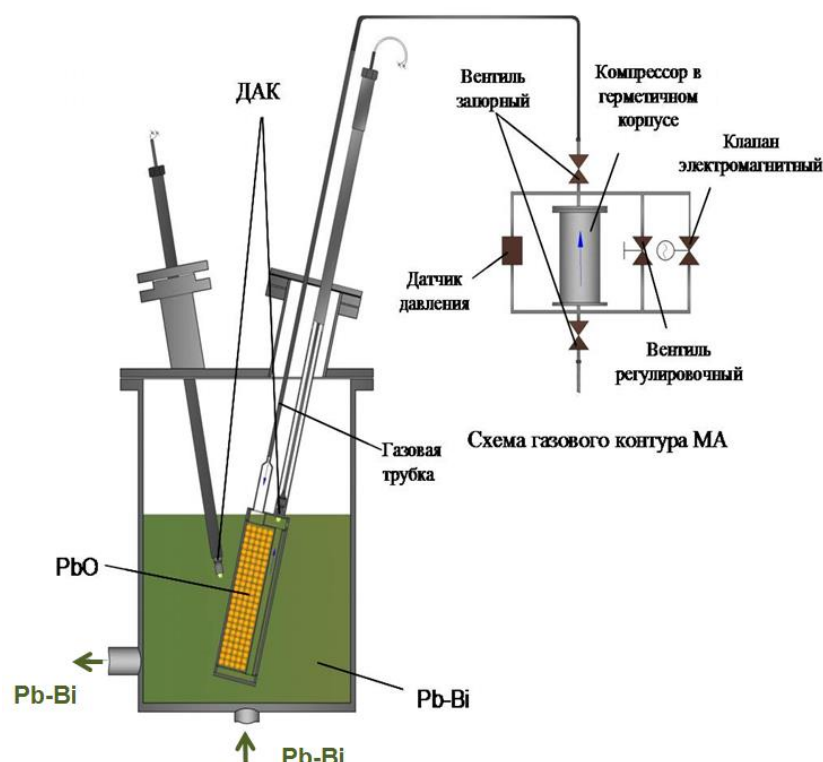


Рисунок 3.64 - Схема монтажа образца массообменного аппарата с дискретной подачей газовой среды в буферной емкости стенда «ТТ-2М»

В результате проведенных испытаний МА указанного типа было показано, что образцы аппаратов работоспособны в составе автоматизированной системы регулирования ТДА кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе, позволяют обеспечить заданный кислородный

режим теплоносителя в стендовых условиях и реализовать стабильный переход с одного уровня ТДА кислорода на другой [150, 151].

На рисунке 3.65 представлены изменения показаний ДАК, по которому велось регулирование ТДА кислорода в контуре, при работе образца МА в составе автоматизированной системы регулирования ТДА кислорода на стенде «ТТ-2М». В данном случае с помощью образца МА автоматизированной системой поддерживался уровень 380 мВ при температуре теплоносителя в месте размещения аппарата ~ 400 °С. Из рисунка видно, что флуктуации концентрации кислорода происходят в очень узком диапазоне около требуемого уровня, соответствующего «уставке» $((1,11 \pm 0,08) \cdot 10^{-9} \text{ \% мас.})$.

Отключение компрессора МА производилось при достижении перепада давлений 0,3 атм, следовательно, в контур за каждый цикл работы подавалось $\sim 0,5$ л расплава, обогащенного кислородом. Средняя производительность образца МА по дозированной подаче растворенного кислорода в СВТ при данных условиях работы составила 30 мг/ч.

На рисунке 3.66 представлена реализация выхода на заданный кислородный режим. Выход осуществлялся в автоматическом режиме с уровня ЭДС ДАК = 230 мВ на заданную уставку 200 мВ в течение 1,5 ч. Из указанного рисунка видно, что после выхода ЭДС ДАК на заданный уровень САР ТДА достаточно точно его поддерживает.

По результатам испытаний можно сделать вывод, что массообменный аппарат с дискретной подачей газовой среды позволяет подобрать наиболее подходящий режим для выполнения задачи по поддержанию заданного диапазона ТДА кислорода в циркуляционном контуре с загрузкой ТЖМТ (~ 200 л).

В ходе проведения экспериментов [147] было получено, что максимальная концентрация на выходе из исследуемого образца массообменного аппарата приблизительно в 2 раза меньше концентрации насыщения, что гарантирует исключение выноса твердой фазы из аппарата.

Массообменный аппарат с дискретной подачей газовой среды, в отличие от других МА, позволяет оценить массу растворенного кислорода в каждой дозе и суммарное количество кислорода, поданного в теплоноситель, что является особенно важным, так как может лежать в основе нового способа диагностики состояния контура.

Данный способ заключается в том, что при поддержании заданной неизменной концентрации кислорода по скорости изменения массы кислорода, поданной из массообменного аппарата, можно определить начало коррозионных, эрозионных процессов или разгерметизации контура (см. раздел 3.10 настоящей диссертации).

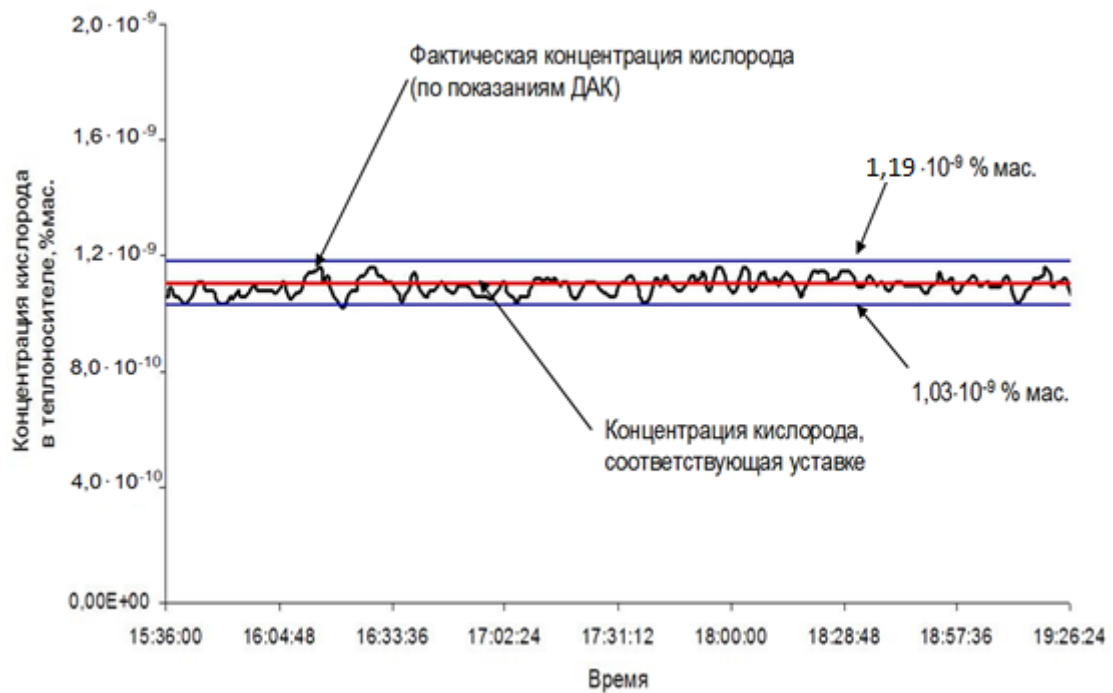


Рисунок 3.65 - Поддержание заданного уровня концентрации кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе стенда «ТТ-2М» с помощью МА с дискретной подачей газовой среды (в составе САР ТДА, 2008 г.)

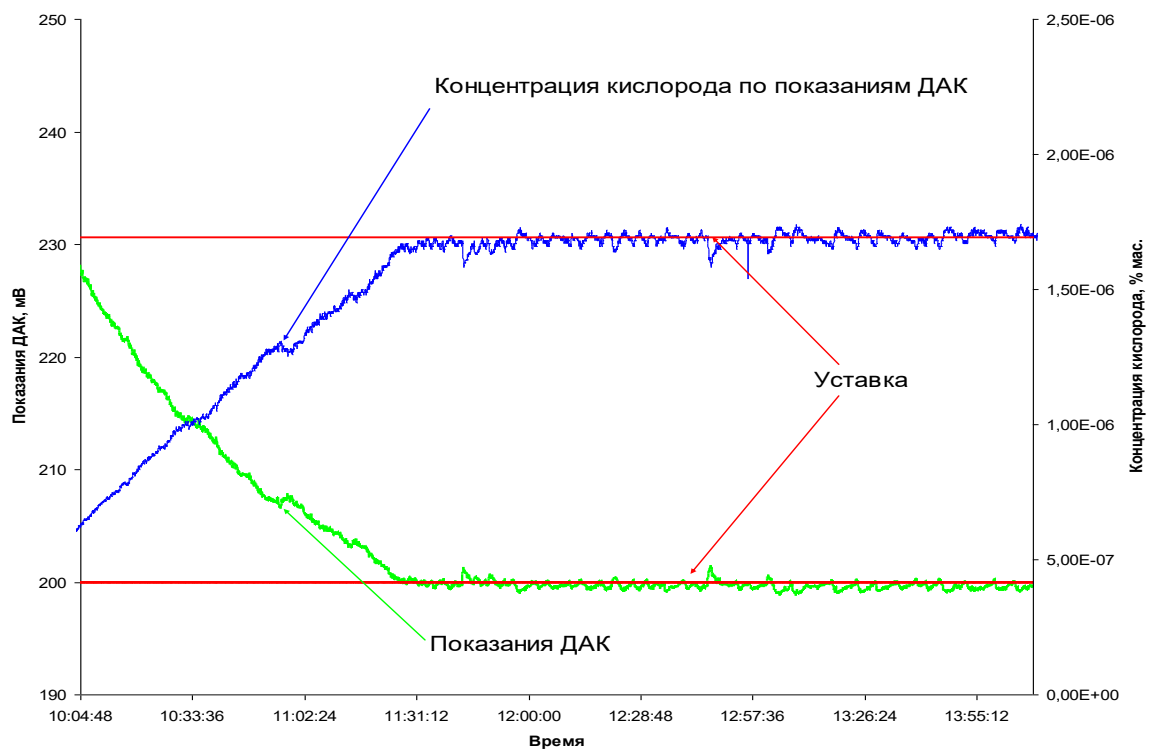


Рисунок 3.66 - Реализация перехода автоматическом режиме с уровня 230 мВ на заданную уставку 200 мВ (фрагмент испытания МА с дискретной подачей газовой среды на стенде «ТТ-2М», октябрь 2008 г. [147])

Конструкция массообменного аппарата с дискретной подачей газовой среды для стенда «CIRCE» (Италия)

Второй образец МА с дискретной подачей газовой среды (рисунок 3.67) был разработан в 2007 г., в рамках партнерского проекта № 3687р Международного научно-технического центра (МНТЦ) по созданию и поставке опытных образцов ДАК и массообменного аппарата для стенда «CIRCE» с теплоносителем свинец-висмут. Указанный стенд расположен в исследовательском центре ENEA (Итальянское национальное агентство по новым технологиям, энергии и окружающей среде), г. Бразимоне, Италия.

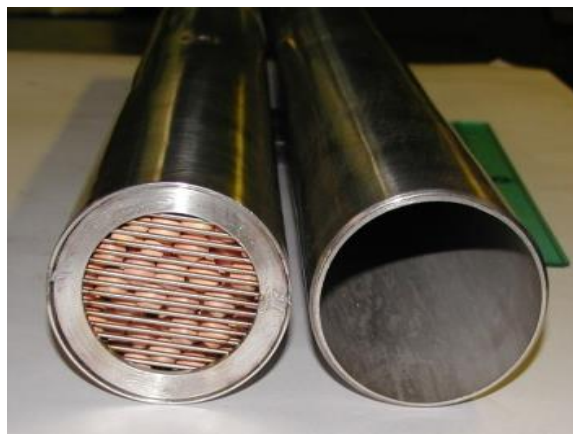
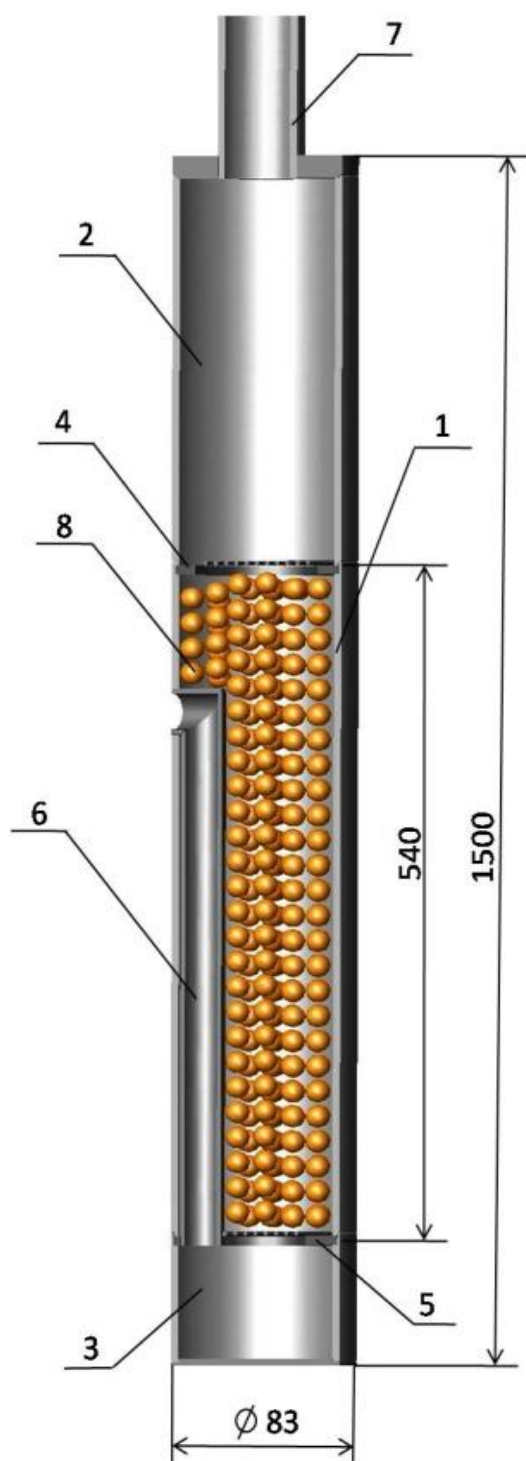
Для стенда «CIRCE» под руководством автора была произведена специальная разработка конструкции массообменного аппарата. Она основана на использовании имеющихся заделов по ранее описанной конструкции МА с дискретной подачей газовой среды, имевшейся в ГНЦ РФ - ФЭИ до начала проекта МНТЦ №3687р. Однако новая разрабатываемая конструкция массообменного аппарата отличается от прототипа геометрическими размерами составных частей и в целом устройства количеством содержащихся в ней сфероидов PbO.

Отличия создаваемого МА от прототипа вызваны:

- геометрическими особенностями подключения массообменного аппарата в стенд «CIRCE»;
- температурными и кислородными режимами эксплуатации теплоносителя в указанном стенде;
- количеством PbO в МА;
- количеством теплоносителя, соотношением величины поверхностей конструкционных сталей стенда, величины поверхностей стальных образцов (в сборке), которые предполагалось поместить на испытания в стенд и ресурсом работы стенда (до останова стенда и замены МА).

Таблица 3.13 - Технические характеристики МА с дискретной подачей газовой среды для стенда «CIRCE»

<i>Значение</i>	<i>Параметр</i>
Интервал рабочих температур, °С	250 - 400
Рабочая среда:	эвтектика свинец-висмут
Масса PbO, кг	~ 12



- 1 - реакционная емкость; 2, 3 - верхняя и нижняя камеры; 4, 5 - верхняя и нижняя решетки;
6 - канал подвода (отвода) теплоносителя; 7 - газовая труба; 8 - оксид свинца

Рисунок 3.67 - Схема МА для стенда «CIRCE» и внешний вид его верхней решетки

Массообменный аппарат для указанного стенда представляет собой цилиндр диаметром 80 мм и длиной 1500 мм, внутри которого между щелевыми решетками расположена засыпка из сфероидов оксида свинца (диаметр сфероидов ~ 9 мм). К крышке экспериментального образца

МА приварена газовая труба со штуцерным присоединением Ду 8 (общая длина конструкции ~2040 мм). Все детали выполнены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Индивидуальный газовый контур данного массообменного аппарата был идентичен газовому контуру на стенде «ТТ-2М».

Основные технологические параметры стенда «CIRCE»

Данный исследовательский стенд предназначен для решения задач раздела «Разработка и обоснование конструкционных материалов и технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (DEMETRA)», являющегося частью Шестой европейской исследовательской программы по трансмутации высокоактивных ядерных отходов в ускорительно-управляемых системах.

Стенд «CIRCE» представляет собой установку интегральной компоновки со свинцово-висмутовым теплоносителем и в настоящее время находится в стадии опытной эксплуатации. Его основные характеристики приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 - Основные характеристики стенда «CIRCE»

Основная емкость	Диаметр, мм	1200
	Высота, мм	8500
	Масса Pb-Bi, кг	$7 \cdot 10^4$
	Диапазон температур, °C	200 - 550
Нагревательная секция	Основная температура, °C	350
	Перепад температуры, °C	100
	Скорость Pb-Bi, м/с	1,0

Полученные результаты

Проверка работоспособности рассматриваемого МА была проведена на стенде «ТТ-2М», где его натурный образец был смонтирован на «холодном» байпасе стенда (рисунок 3.68).

На входной линии рабочего участка перед массообменным аппаратом были расположены датчик активности кислорода капсульного типа Е3 (для определения ТДА кислорода на входе в рабочий участок стенда) и электромагнитный расходомер G4, служащий для определения расхода теплоносителя Pb-Bi через МА. Электромагнитный расходомер G3 предназначен для определения расхода теплоносителя через байпас. На выходном трубопроводе расположен ДАК Е8 капсульного типа для определения ТДА (содержания) кислорода в СВТ после его прохождения через массообменный аппарат. Таким образом, при помощи указанных датчиков

определялась концентрация растворенного кислорода на входе в рабочий участок с МА и на выходе из него.

Параметры испытаний:

- температурный диапазон: 350 - 420 °С;
- расход теплоносителя - до 5 м³/ч;
- диапазон концентрации кислорода в Pb-Bi: $1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ % мас.;
- общее время испытаний >1200 ч.

Данные испытания показали (рисунки 3.69, 3.70), что САР ТДА позволяет управлять кислородным потенциалом в контуре с большой точностью до ± 1 мВ на уровнях 350 - 460 мВ (по показаниям ДАК). На рисунках (сканах монитора оператора), приведенных ниже: красным цветом показана линия величины уставки (мВ); зеленым цветом отмечены показания ДАК (мВ), по которому ведется регулирование; синим цветом продемонстрированы изменения величины давления (мВ), создаваемого компрессором.

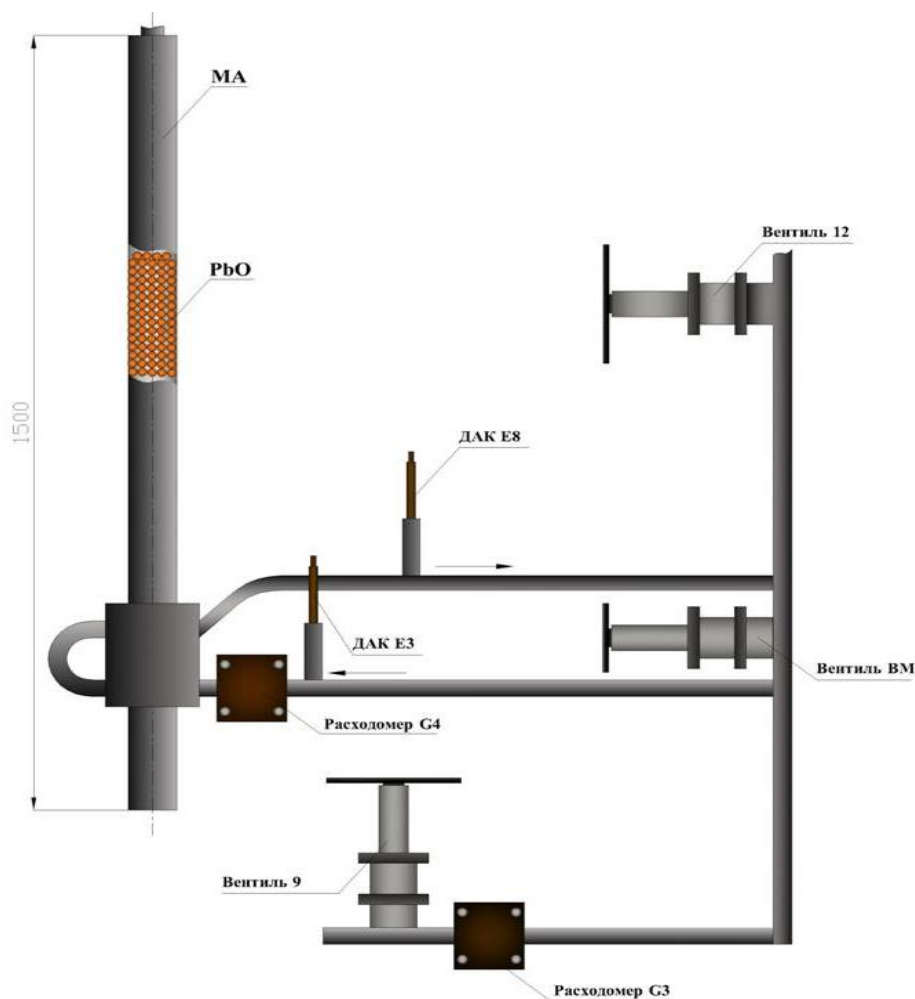


Рисунок 3.68 - Схема монтажа на байпасе станда «ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ) натурального образца массообменного аппарата для станда «CIRCE» для проверки его работоспособности

Наблюдаемое на данном рисунке изменение величины максимального давления (от 570 до 545 мВ, потом до 515 мВ или от 0,8 до 0,7 избыточных атм, потом до 0,6 избыточных атм), создаваемого компрессором массообменного аппарата, при котором он отключается, определяет изменение подаваемой из МА дозы растворенного кислорода в Pb-Bi.

По итогам вышеуказанных испытаний был изготовлен поставочный образец массообменного аппарата, а в 2008 г. он был введен в состав стенда «CIRCE».

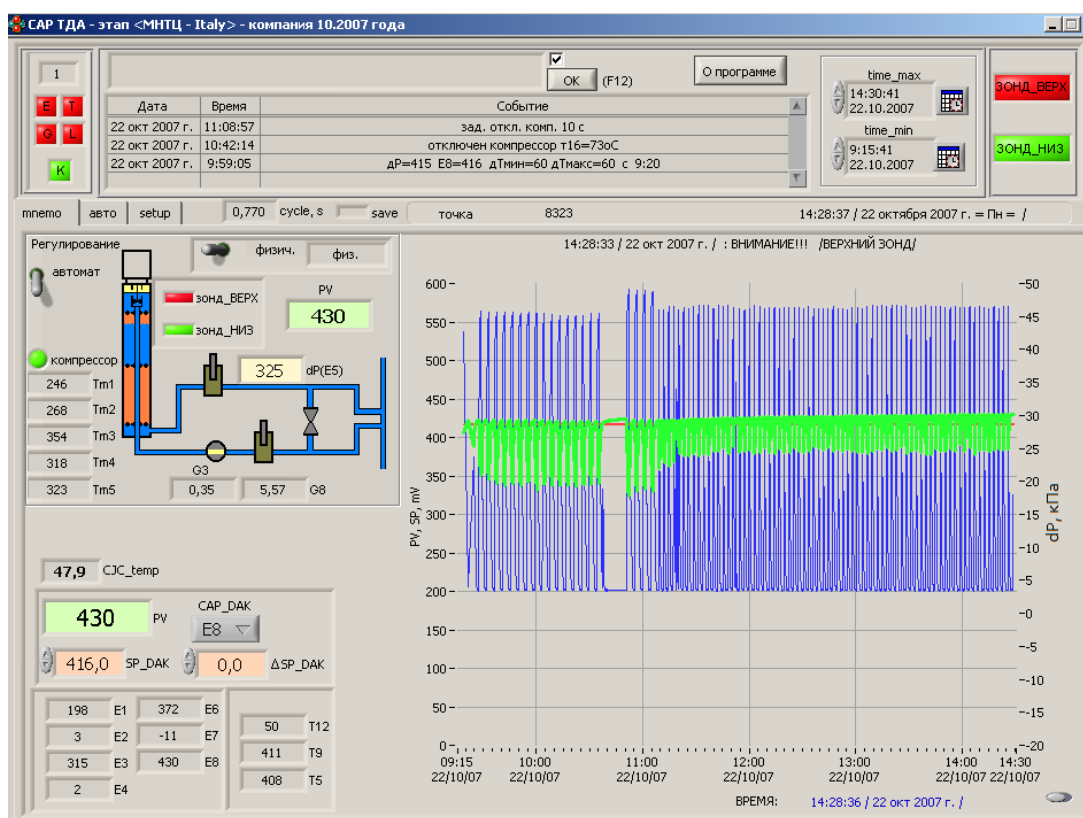


Рисунок 3.69 - Автоматическое регулирование ТДА кислорода в СВТ на стенде «ТТ-2М» по ДАК-8 на уставке 416 мВ с помощью МА (с дискретной подачей газовой среды)

Позднее под руководством автора было произведено изготовление еще 8 массообменных аппаратов данного типа, осуществлена их поставка в ЦКБМ (2 шт.), ЦНИИ КМ «Прометей» (2 шт.), НИКИЭТ (2 шт.), НГТУ (1 шт.), ГНЦ РФ – ФЭИ (1 шт.) (рисунок 3.71 и таблица 3.15). Это было сделано для обеспечения организаций, выполняющих исследования в обоснование конструкционных сталей первых контуров ЯЭУ с ТЖМТ (РУ «БРЕСТ-ОД-300», РУ «СВБР-100»), исследования теплогидравлики их активной зоны и парогенераторов, исследования в обоснование разрабатываемого для указанных ЯЭУ оборудования (главный циркуляционный насос, средства технологии теплоносителя) и др.

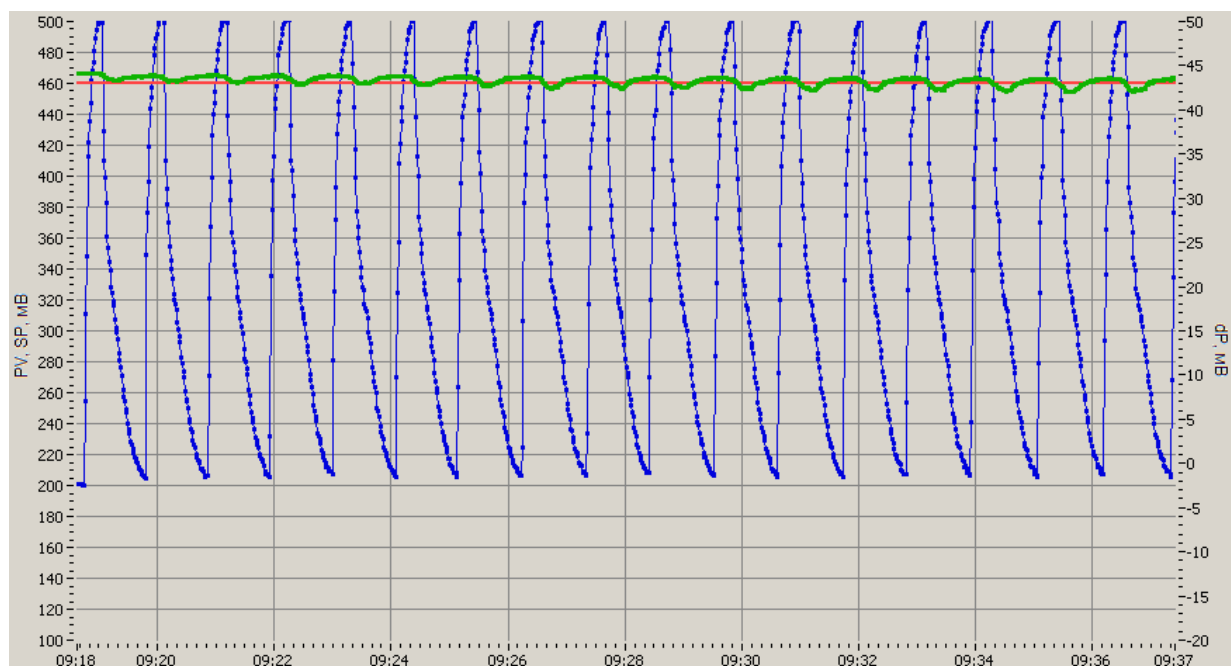


Рисунок 3.70 - Автоматическое регулирование ТДА кислорода в СВТ на стенде «ТТ-2М» по ДАК-8 на уставке 460 мВ с помощью МА (с дискретной подачей газовой среды)



Рисунок 3.71 - МА с газовым контуром (для НИКИЭТ)

Таблица 3.15 - Характеристика массообменных аппаратов с дискретной подачей газовой среды, изготовленных и поставленных на российские исследовательские стенды с ТЖМТ

Стенд (организация)	Наименование МА	M_{PbO} , кг	Дата поставки
«ЭУСТ» (НИКИЭТ)	МА-ДП-6	~10	02.2013
«ЭУСТ» (НИКИЭТ)	МА-ДП-7	~10	02.2013
«СПРУТ» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ДП-8	~ 9	04.2013
«БГС» (ЦКБМ)	МА-ДП-9	~ 9	07.2013
«БГС» (ЦКБМ)	МА-ДП-10	~ 9	07.2013
«Х2» (ЦНИИ КМ «Прометей»)	МА-ДП-11	~3,5	07.2013
«Х3» (ЦНИИ КМ «Прометей»)	МА-ДП-12	~ 4	07.2013
«ФТ-4» (НГТУ)	МА-ДП-13	~10	09.2014

Рекомендации по применению МА с дискретной подачей газовой среды

Таким образом, можно отметить, что к основным преимуществам массообменного аппарата указанного типа можно отнести:

- отсутствие каких-либо изделий, находящихся под уровнем расплава, которые могут выйти из строя (например, нагреватель или насос), что приведет к необходимости их замены, а соответственно, к остановке и разгерметизации установки, замену компрессора МА можно осуществлять без разгерметизации установки;
- относительную простоту конструкции массообменного аппарата, так как в качестве побудителя расхода применяется инертный газ (аргон);
- возможность достаточно простой оценки массы растворенного кислорода, поданной в теплоноситель, в режиме реального времени (при предварительно определенных характеристиках массообменного аппарата).

Указанный тип МА рекомендуется для использования на исследовательских стендах с загрузкой ТЖМТ до 1 м³.

3.7 Анализ имеющихся данных по МА, поставленных в опытную эксплуатацию на стенды ГНЦ РФ – ФЭИ, НИКИЭТ, ЦНИИ КМ «Прометей», НГТУ, ЦКБМ, ИРМ, НИТИ, ЕНЕА

3.7.1 Перечень массообменных аппаратов, поставленных в опытную эксплуатацию с 2000 г.

С 2000 г. по настоящее время в ГНЦ РФ – ФЭИ при ведущей роли автора диссертации было разработано 58 массообменных аппаратов, которые испытывались, эксплуатировались и планируются к эксплуатации на циркуляционных стендах (10 типов МА) и стационарных установках (2 типа МА). Список массообменных аппаратов, разработанных для исследовательских стендов с ТЖМТ, приведен в таблице 3.16. Суммарное время работы всех МА составляет более 75 000 ч [141].

Таблица 3.16 - Хронологический перечень массообменных аппаратов, поставленных в опытную эксплуатацию на стенды с ТЖМТ различных организаций

№	Стенд (организация)	Название МА	М _{рбо} , кг Загрузка	Год уста- новки	Тип
1	2	3	4	5	6
1	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-3	4,084	2001	3 ВН
2	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-2	0,74	2002	1 ВН
3	«СМ-2» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-1	0,85	2000	1 ВН
4	«СМ-2» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-1М	0,85	2001	1 ВН
5	«СМ-2» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-2	4,492	2001	3 ВН
6	«СМ-2» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-02-01	1,734	2002	1 ВН
7	«ЦУ-1» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-02-02	1,65	2002	1 ВН
8	«СМ-2» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-02-03	1,7	2003	1 ВН
9	«Х5» (ЦНИИ КМ «Прометей»)	МА-1М	1,2	2001	1 ВН
10	«РУ КИ» (НИКИЭТ)	МА-К-01	0,011	2002	К
11	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-03-01	1,995	2003	1 ВН
12	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-03-02	11,4	2003	ОН
13	«РУ КИ» (НИКИЭТ)	МА-К-02	0,0207	2003	К

Продолжение таблицы 3.16

1	2	3	4	5	6
14	«СМ-1» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-03-03	1,400	2003	1 ВН
15	«Х5» (ЦНИИ КМ «Прометей»)	МА-03-04	1,400	2003	1 ВН
16	«Х-6» (ЦНИИ КМ «Прометей»)	МА-03-05	1,400	2003	1 ВН
17	«УПСТ» (Свердловский филиал НИКИЭТ (сейчас ИРМ))	МА-РП-01	1,0	2003	НН
18	«РУ КИ» (НИКИЭТ)	МА-К-03	0,0135	2003	К
19	«РУ ТТ-3» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ГЛ-04/1	0,0389	2004	ГЛ
20	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-04-01	1,720	2004	ОН
21	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-04-02	1,52	2004	1 ВН
22	«РУ КИ» (НИКИЭТ)	МА-К-04	0,01369	2005	К
23	«РУ КИ» (НИКИЭТ)	МА-К-05	0,01523	2005	К
24	«РУ КИ» (НИКИЭТ)	МА-К-06	0,01428	2005	К
25	«РУ ТТ-3» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ГЛ-02	0,0084	2005	ГЛ
26	«РУ ТТ-3» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ГЛ-03	0,0084	2005	ГЛ
27	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ГЛ-04	~ 1,5	2005	ГЛ
28	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ДП-1	5,94	2006	ДП
29	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МАкомби	1,81	2006	ОН+ВН
30	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ДП-2	~12	2007	ДП
31	«CIRCE» (ENEA, Италия)	МА-ДП-3	~12	2007	ДП
32	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	Проточный	2,185	2007	РУ
33	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ДП-4	~ 6	2008	ДП
34	«РУ ТТ-3» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ДП-5	0,1	2008	ДП
35	«Х5» (ЦНИИ КМ «Прометей»)	МА-4 №1	1,860	2011	НН
36	«Х6» (ЦНИИ КМ «Прометей»)	МА-4 №2	2,020	2011	НН
37	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА БРЕСТ	17,3	2011	ОН

Продолжение таблицы 3.16

1	2	3	4	5	6
38	«ТТ-1М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА СВБР/1 (макет)	11,91	2012	1 ВН
39	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА СВБР/2 (макет)	~ 4,0	2012	1 ВН
40	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА СВБР/3 (макет)	9,9	2013	1 ВН
41	«ЭУСТ» (НИКИЭТ)	МА-ДП-6	10,0	2013	ДП
42	«ЭУСТ» (НИКИЭТ)	МА-ДП-7	10,0	2013	ДП
43	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА СВБР/4 (макет)	10,35	2013	1 ВН
44	«СПРУТ» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ДП-8	8,9	2013	ДП
45	«БГС» (ЦКБМ)	МА-ДП-9	9,1	2013	ДП
46	«БГС» (ЦКБМ)	МА-ДП-10	8,9	2013	ДП
47	«Х2» (ЦНИИ КМ «Прометей»)	МА-ДП-11	3,4	2013	ДП
48	«Х3» (ЦНИИ КМ «Прометей»)	МА-ДП-12	4,0	2013	ДП
49	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА с клапаном (макет)	7,0	2013	БРЕСТ
50	НИКИЭТ	МАК-1	~1,0	2013	НН
51	«УПСТ» (ИРМ)	МАК-2	0,5	2013	НН
52	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ОН-1	10,0	2013	ОН
53	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	МА-ОН-2	11,4	2013	ОН
54	«БРЕСТ» (ЦКБМ)	МА-ОН-3	~ 15	2014	ОН
55	«БРЕСТ» (ЦКБМ)	МА-ОН-4	~ 15	2014	ОН
56	«ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ)	Проточный	8,6	2014	П
57	«ФТ-4» (НГТУ)	МА-ДП-13	~10	2014	ДП
58	ЭТГС (НИТИ)	МА с регулирующим клапаном	30	2024	ПА

Расшифровка условных обозначений типов массообменных аппаратов: ВН - конвекционный с внутренним нагревателем; К - капельный; ОН - с осевым насосом; НН - конвекционный с наружным нагревателем; ГЛ - с газлифтным насосом; ДП - с дискретной подачей газовой среды; П - проточный с ручным управлением; ПА – проточный с автоматическим управлением.

3.7.2 Опыт разработки, изготовления и поставок массообменных аппаратов в составе систем технологии теплоносителя для исследовательских стендов в 2012 - 2014 гг.

Система технологии теплоносителя стенда «ЭУСТ» (НИКИЭТ)

Описание стенда «ЭУСТ»

Исследовательский стенд со свинцовым теплоносителем «ЭУСТ» размещен на территории НИКИЭТ (г. Москва) и предназначен для моделирования процессов теплообмена, определения коэффициентов теплоотдачи при различных режимах работы, исследования динамики развития естественной циркуляции воздуха в системе и проведения других видов испытаний и экспериментальных работ по проверке технических решений. На данном стенде проводятся испытания макетов тепловыделяющих сборок (ТВС), макетов исполнительных механизмов системы управления и защиты (ИМ СУЗ), а также макетов теплообменных аппаратов «Свинцовый теплоноситель 1-го контура - воздух» системы аварийного охлаждения реактора (САОР) для РУ «БРЕСТ-ОД-300».

Экспериментальное оборудование размещается в двух колонках стенда:

- колонке для испытаний макетов ТВС и ИМ СУЗ;
- колонке для испытаний макетов теплообменных аппаратов САОР.

Схемы колонок представлены на рисунках 3.72 и 3.73. Для каждой из колонок разработан комплект оборудования *системы технологии свинцового теплоносителя (СТСТ)*.

Состав СТСТ каждой одной колонки стенда: два датчика термодинамической активности кислорода; массообменный аппарат с дискретной подачей газовой среды (Ar); устройство ввода газовой смеси (Ar-H₂O-H₂) в теплоноситель для водородной очистки стенда; газовый контур и измерительно-управляющий комплекс.

Размещение оборудования СТСТ в колонках стенда представлено на рисунках 3.74 и 3.75.

Массообменный аппарат

Массообменный аппарат (рисунок 3.76) представляет собой цилиндр, внутри которого между щелевыми решетками расположена засыпка из гранулированного оксида свинца (диаметр гранул (сфероидов) ~ 9 мм). Гранулированный PbO, контактируя со свинцовым теплоносителем, растворяется с обогащением расплава кислородом, который далее транспортируется по всему контуру с потоком теплоносителя. К крышке МА приварена газовая труба со штуцерным присоединением к газовому контуру. Все элементы массообменного аппарата выполнены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

МА работает следующим образом:

- по показанию ДАК в теплоносителе «превышение заданного уровня ЭДС ДАК» подается сигнал на насос-компрессор газового контура массообменного аппарата;
- создаваемое насосом-компрессором давление в корпусе массообменного аппарата вытесняет теплоноситель, насыщенный кислородом, из МА в рабочий участок стенда, из которого потоком теплоносителя кислород разносится по контуру рабочего участка стенда;
- при полном передавливании теплоносителя из корпуса массообменного аппарата, по сигналу с дифференциального манометра, открывается электромагнитный клапан, выравнивающий давление в газовой полости рабочего участка стенда и газовой полости МА.

Газовый контур

Газовые контура СТСТ колонок стенда представлены на рисунках 3.77 и 3.78, соответственно. Внешний вид газового контура приведен на рисунке 3.79. Этот контур функционально представляет собой совокупность газовых контуров массообменного аппарата и устройства ввода газовой смеси в теплоноситель.

Газовый контур массообменного аппарата предназначен для подачи инертного газа в МА, и, соответственно, отвода из него обогащенного кислородом расплава в жидкометаллический контур рабочего участка стенда. Все элементы газового контура МА собраны на одной станине и соединены между собой при помощи трубопроводов Ду 10 из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Поз. 4г и 8г на рисунках 3.77 и 3.78 - клапаны «выход из насоса-компрессора» и «вход в насос-компрессор», соответственно, предназначены для отсечения газового контура массообменного аппарата от общей газовой системы стенда, позволяют проводить ремонтные и наладочные работы с газовым контуром МА.

Поз. Д на этих же рисунках - дифференциальный манометр, предназначен для определения разности давления на выходе из насоса-компрессора и на его входе (то есть в газовом объеме стенда).

Поз. 9г на рисунках 3.77 и 3.78 - вентиль тонкой регулировки ВТР5 предназначен для регулирования возврата части газа после компрессора на его вход (тем самым уменьшается максимально возможное давление, которое может создать компрессор, - то есть уменьшается подаваемая порция теплоносителя из реакционной емкости МА и, соответственно, количество кислорода в теплоноситель стенда).

Поз. 1э на этих же рисунках - клапан электромагнитный газовый («нормально открытый»), предназначен для достижения максимально возможных для данного компрессора параметров. Соединен в электрической сети параллельно с насосом-компрессором, то есть клапан открыт, когда насос-компрессор не работает, и закрыт при его работе.

Газовый контур устройства ввода газовой смеси в теплоноситель обеспечивает подачу увлажненной смеси аргон-водород в газовую полость рабочего участка стенда (или в барботажное устройство), а также фильтрацию забираемого из рабочего участка стенда газа от аэрозолей свинца, охлаждение газа и удаление из него избыточной влаги. Также из указанного контура производится отбор пробы газа на хроматограф для определения концентрации водорода в газе.

В состав газового контура устройства ввода газовой смеси в теплоноситель входят: увлажнитель, холодильник, газовый фильтр, измеритель расхода газа, насос-компрессор, запорная арматура, трубопроводы.

Измерительно-управляющий комплекс

Измерительно-управляющий комплекс (см. также материалы раздела 3.10 настоящей диссертации) предназначен для:

- измерения потенциалов с датчиков термодинамической активности кислорода, ЭДС с датчиков температуры (термопреобразователей), электрического сигнала с датчика давления, дифференциального манометра, измерителя расхода газа;
- управления насосами-компрессорами газовых контуров МА и устройства ввода газа в теплоноситель, электромагнитным клапаном газового контура массообменного аппарата, двигателем диспергатора газа (ДГ) (устройства, обеспечивающего подачу водородсодержащих газовых смесей в объем свинцового теплоносителя при проведении водородной очистки циркуляционного контура стенда «ЭУСТ»);
- управления нагревательными элементами с обеспечением регулировки и поддержания температуры в увлажнителе и на трубопроводе «увлажнитель – рабочий участок стенда».

В состав измерительно-управляющего комплекса входят:

- блок вторичной аппаратуры;
- промышленный компьютер со специальным программным обеспечением;
- частотный преобразователь.

Связь измерительно-управляющего блока (вторичная аппаратура и частотный преобразователь) с промышленным компьютером обеспечивается через интерфейс передачи информации RS-485.

Основной состав блока вторичной аппаратуры: 8-канальный универсальный модуль ввода аналоговых сигналов (I-7019R), 10-канальный модуль ввода сигнала с термопары (I-7018Z), нормирующие усилители (SCM5B30-08A), блок питания (220/24 В), 7-канальный модуль релейного дискретного вывода, с индикацией (I-7067D), 2-канальный модуль аналогового вывода (I-7055), конвертер (I-7520), прибор «Термодат».

Связь блока вторичной аппаратуры с промышленным компьютером организовывается конвертером (I-7520), предназначенным для конвертации данных USB в сигнал промышленных компьютеров, имеющих интерфейс RS-485.

Специальная программа на промышленном компьютере позволяет отслеживать все технологические параметры СТСТ стенда «ЭУСТ» в режиме реального времени (на мнемосхеме СТСТ), а также записывать и сохранять их с регулируемой частотой. Она осуществляет сбор, хранение, обработку информации с выбранных датчиков и по соответствующим алгоритмам программного обеспечения (ПО) выдает управляющие сигналы на исполнительные устройства МА.

Измерительно-управляющий комплекс смонтирован в напольном пульте Rittal (рисунок 3.80).

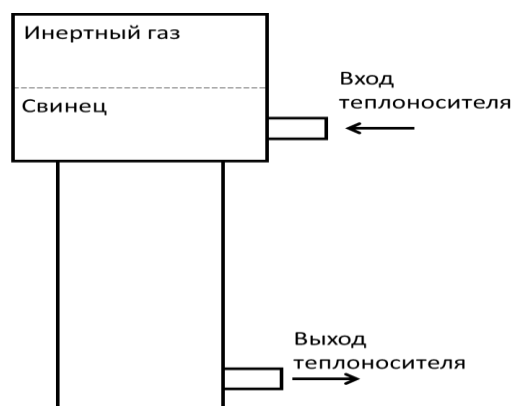


Рисунок 3.72 – Условная схема колонки для испытаний макетов теплообменных аппаратов САОР (стенд «ЭУСТ»)

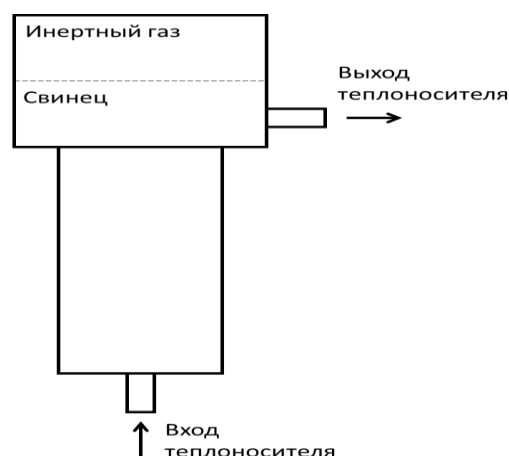


Рисунок 3.73 – Условная схема колонки для испытаний макетов ТВС и ИМ СУЗ (стенд «ЭУСТ»)

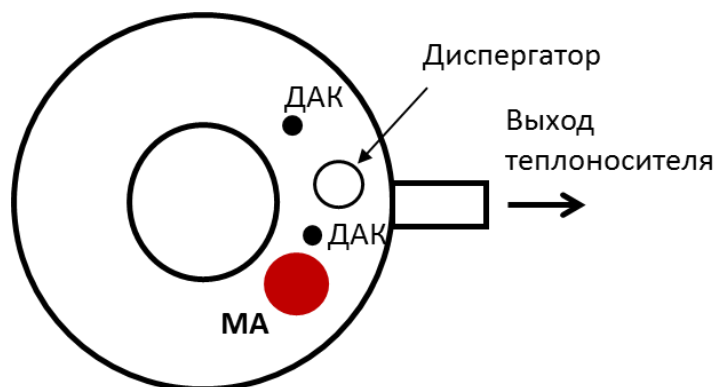


Рисунок 3.74 – Условная схема размещения оборудования СТСТ в колонке для испытаний макетов ТВС и ИМ СУЗ (стенд «ЭУСТ»)

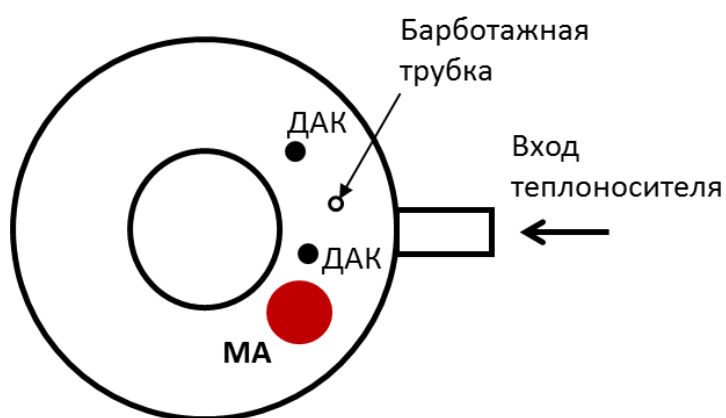


Рисунок 3.75 – Условная схема размещения оборудования СТСТ в колонке для испытаний макетов теплообменных аппаратов САОР (стенд «ЭУСТ»)

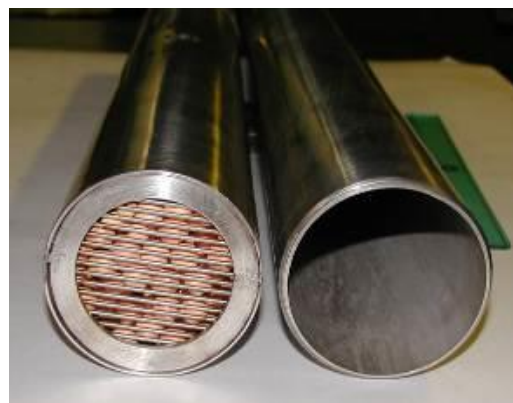
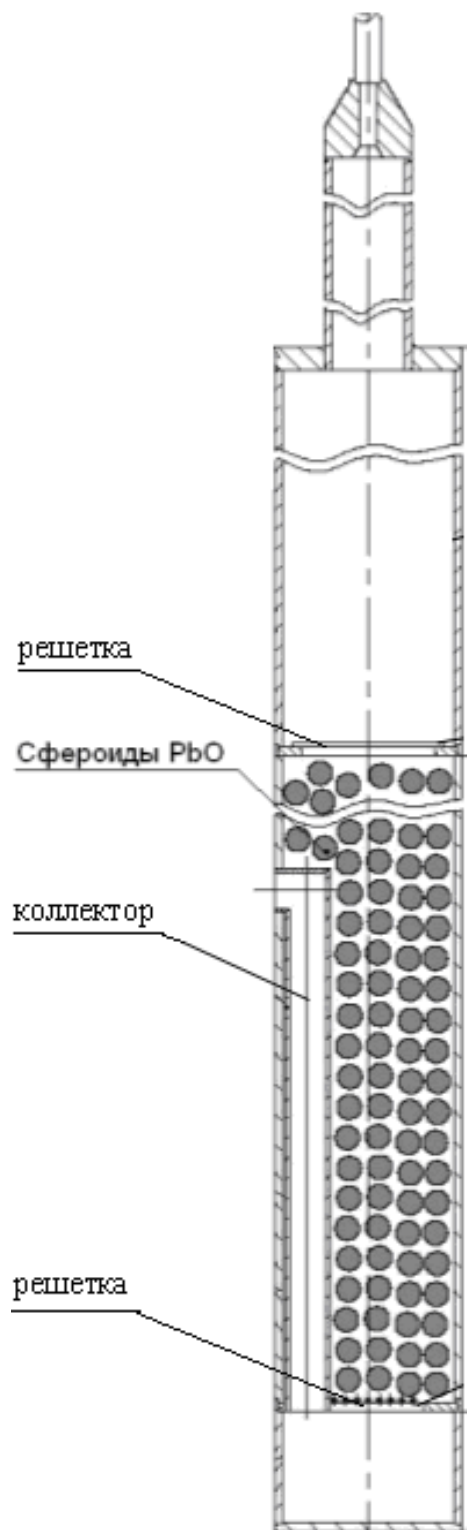


Рисунок 3.76 - Принципиальная схема МА для стенда «ЭУСТ» (слева) и его фотографии (справа)

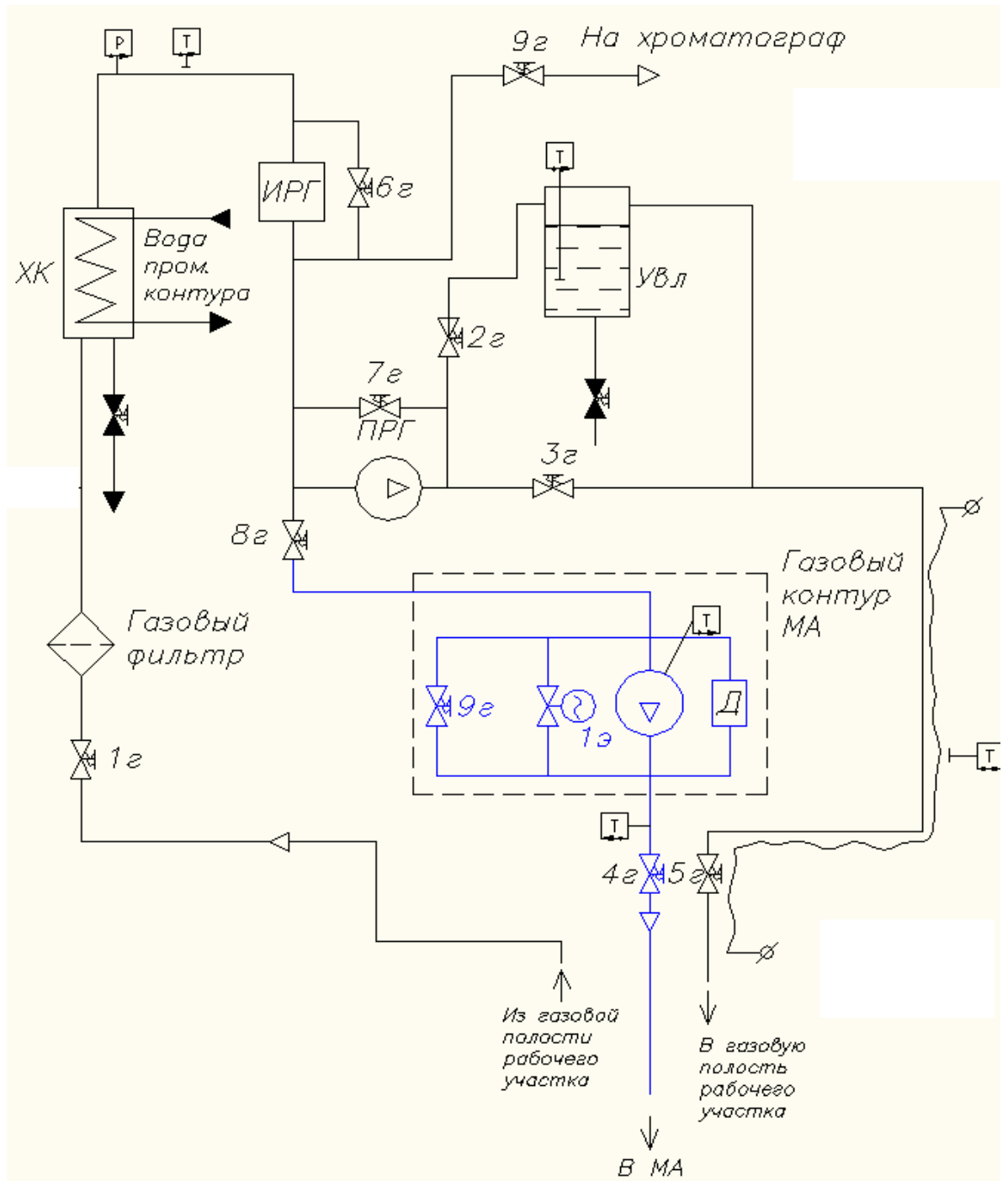


Рисунок 3.77 - Принципиальная схема газовой системы СТСТ
(рабочий участок стенда «ЭУСТ» для испытания моделей ТВС и ИМ СУЗ)

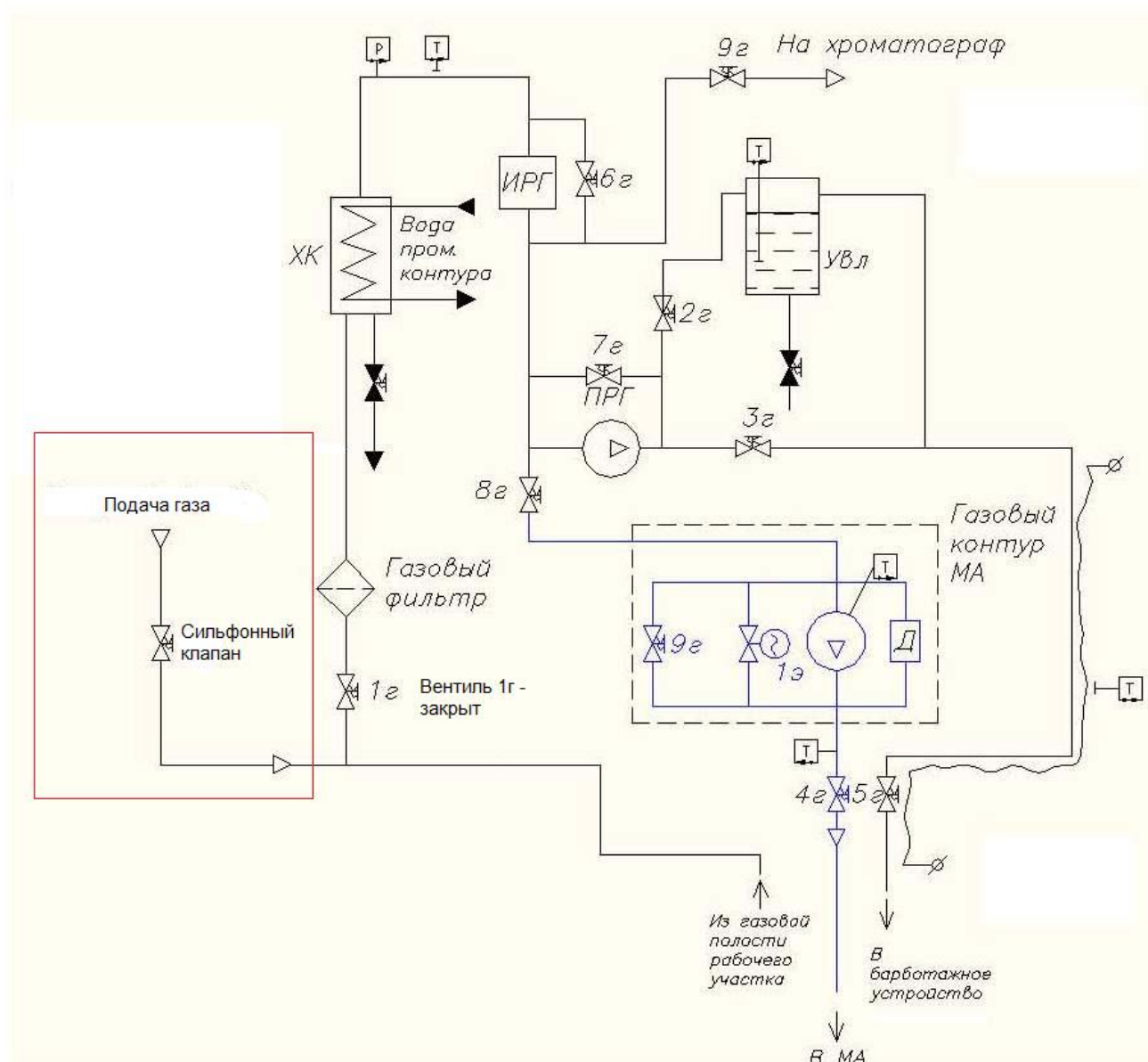


Рисунок 3.78 - Принципиальная схема модификации газовой системы СТСТ (рабочий участок стенда «ЭУСТ» для испытания макетов теплообменных аппаратов САОР)



Рисунок 3.79 - Фотография газового контура СТСТ стенда «ЭУСТ» (для колонки испытаний макетов ТВС и ИМ СУЗ)



Рисунок 3.80 - Напольный пульт, в котором смонтировано оборудование программно-аппаратного комплекса управления СТСТ стенда «ЭУСТ»

Системы технологии теплоносителя первой очереди стенда «БГС» (ЦКБМ)

Описание стенда «БГС»

Комплексный большой гидравлический стенд (БГС) предназначен для проведения комплексных испытаний главного циркуляционного насосного агрегата, испытаний и отработки моделей проточных частей главных циркуляционных насосов, моделей радиальных подшипников насосов и других компонентов.

Стенд «БГС» размещен на территории филиала АО «ЦКБМ» - «ЦКБМ-2», г. Сосновый Бор Ленинградской обл.

В состав стенда входят:

- колонки для испытаний модельных подшипников (2 шт.);
- колонка для испытаний макетного и опытного ГЦНА.

Параметры стенда:

- теплоноситель – 44,5 % Рв - 55,5 % Вi;
- температуры теплоносителя – 340 - 550°C;
- расход теплоносителя – 3000 м³/ч;
- объем колонки для испытаний модельного блока подшипника вместе с трубопроводами циркуляционной петли – 0,6 м³, из них объем, занимаемый инертным газом (аргон), – 0,1 м³;
- объем колонки для испытаний макетного и опытного ГЦНА вместе с трубопроводами циркуляционной петли – 6,7 м³, из них объем, занимаемый инертным газом (аргон), – 0,4 м³.

Состав Системы технологии теплоносителя (СТТ)

В состав стенда «БГС» входят 3 комплекта оборудования СТТ, размещаемого в контурах колонок испытания подшипника насоса и контуре испытания насоса. Каждый из комплектов СТТ предназначен для автономной друг от друга эксплуатации.

В состав одного комплекта системы технологии теплоносителя входят:

- | | |
|---|----------|
| - датчик термодинамической активности кислорода | - 2 шт.; |
| - массообменный аппарат | - 1 шт.; |
| - устройство ввода газовой смеси (Ar-H ₂ O-H ₂) в теплоноситель (дисковый диспергатор) | - 1 шт.; |
| - газовый контур | - 1 шт.; |
| - измерительно-управляющий комплекс | - 1 шт. |

В состав газового контура СТТ входят:

- | | |
|---------------|----------|
| - увлажнитель | – 1 шт.; |
| - холодильник | – 1 шт.; |

- газовый фильтр – 1 шт.;
- измеритель расхода газа – 1 шт.;
- насос-компрессор – 1 шт.;
- запорная арматура;
- трубопроводы;
- газовый контур МА (1 шт.), включающий дифференциальный манометр (1 шт.), насос-компрессор (1 шт.) и электромагнитный клапан (1 шт.).

Принципиально конструкции оборудования СТТ для стенда «БГС» аналогичны оборудованию СТСТ для стенда «ЭУСТ». Отличия между ними заключаются в параметрах работы измерительно-управляющего комплекса, производительности, габаритных и присоединительных размерах оборудования, а также в местах и способах установки оборудования в составе стенда.

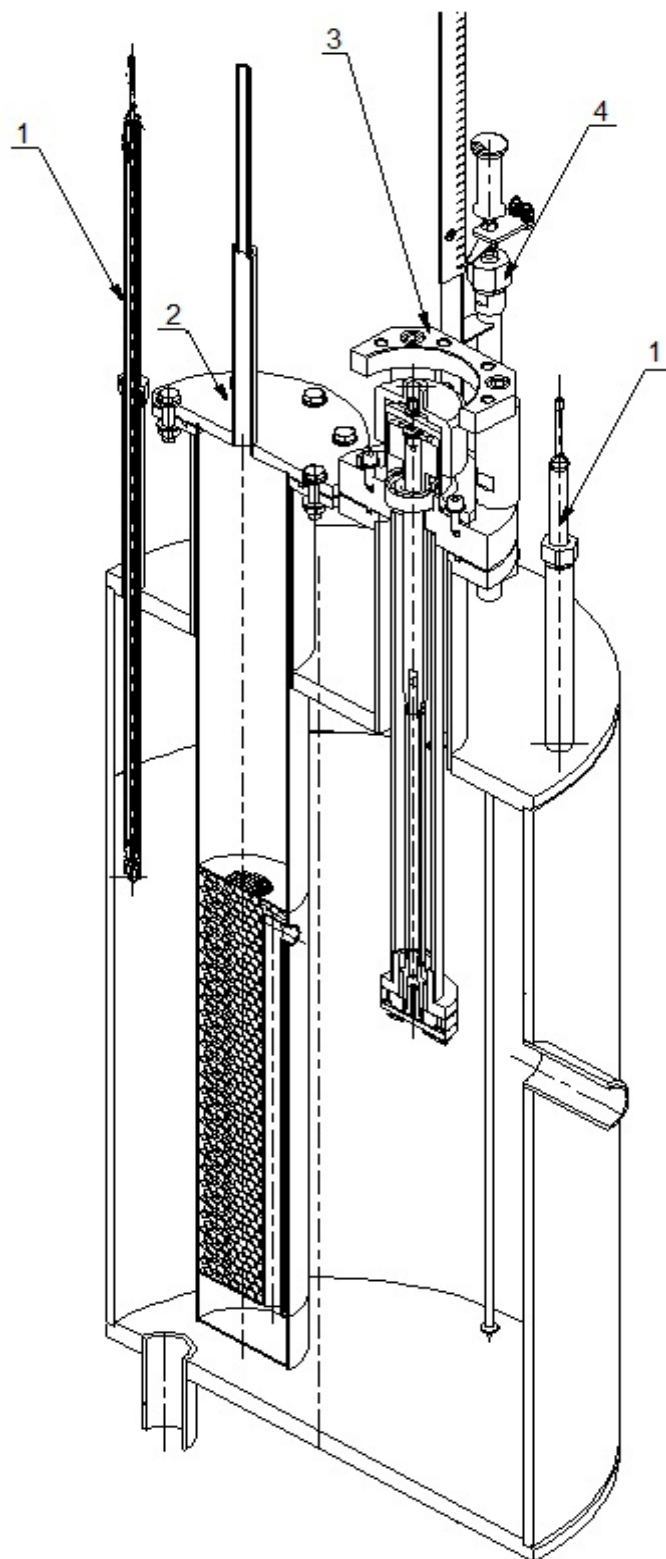
Все три комплекта оборудования измерительно-управляющего комплекса СТТ монтируются в одном пульте Rittal, который располагается в зале оператора стенда «БГС».

Часть оборудования размещается в специальной емкости СТТ (баке подготовке теплоносителя), входящей в состав стенда, а часть образует газовый контур СТТ.

Чертеж емкости для элементов СТТ, контактирующих с теплоносителем (ДАК, ДГ, МА), представлен на рисунке 3.81.

Емкость для элементов СТТ снабжена: входным и выходным патрубками под трубопровод Ду 42 для обеспечения циркуляции теплоносителя; узлами ввода датчика термодинамической активности кислорода (2 шт.); узлом ввода массообменного аппарата; патрубком устройства подачи газовой смеси в теплоноситель; патрубками для соединения с газовыми контурами СТТ и стенда «БГС»; термопарным чехлом.

Структурная схема СТТ приведена на рисунке 3.82.



1 - Датчик термодинамической активности кислорода в СВТ; 2 - Массообменный аппарат; 3 - Диспергатор газа (двигатель условно не показан); 4 - Уровнемер; Термопарный чехол не указан

Рисунок 3.81 - Чертеж емкости с элементами СТТ для стенда «БГС»

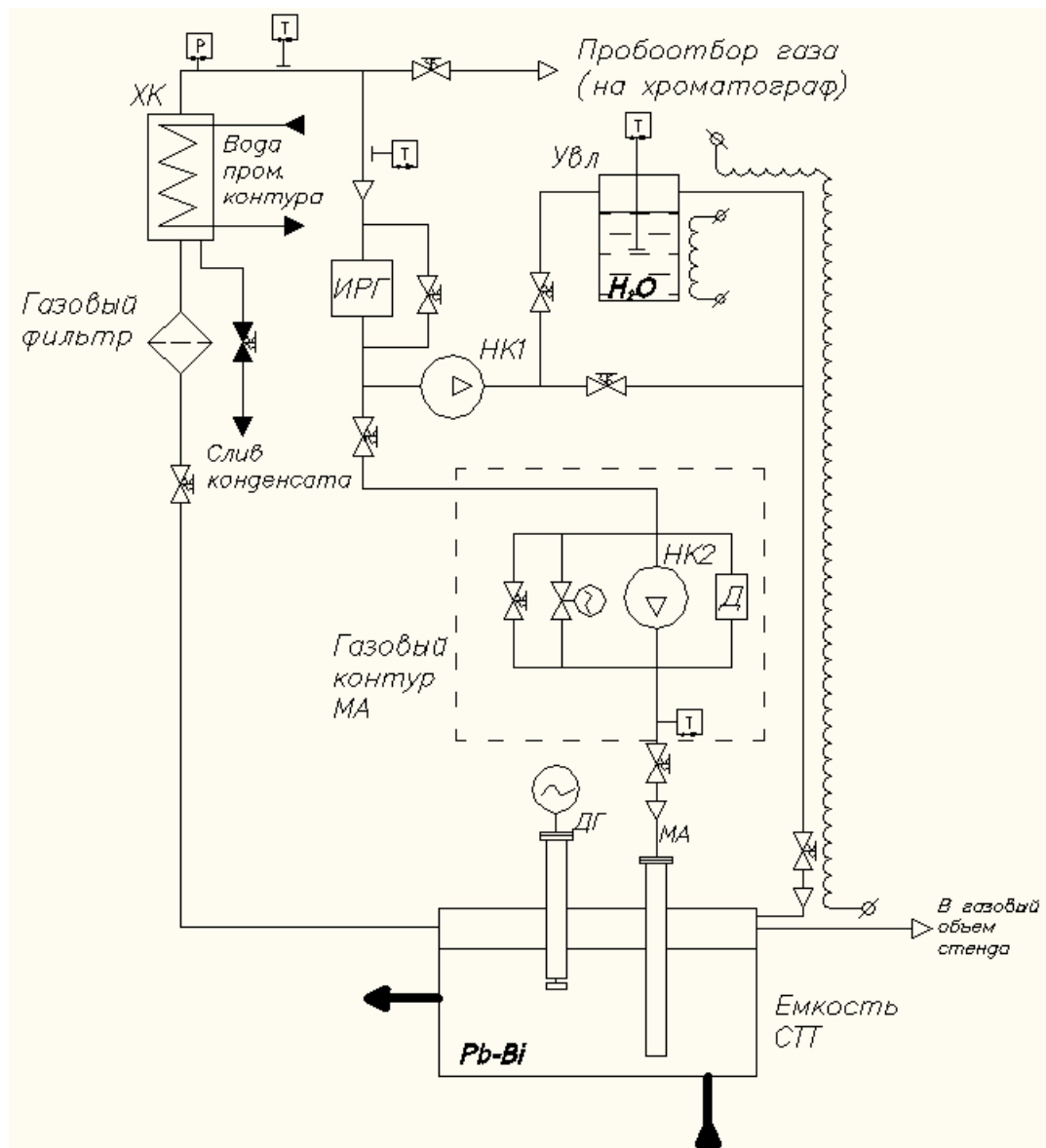


Рисунок 3.82 - Структурная схема СТТ для стенда «БГС»

Система технологии теплоносителя для стенда «ФТ-4» (НГТУ)

В 2014 г. перед автором с сотрудниками стояла задача поставить комплект средств технологии теплоносителя, включая массообменный аппарат, на циркуляционный стенд со свинцовым теплоносителем «ФТ-4», расположенный на территории Нижегородского технического университета им. Р.Е. Алексеева (НГТУ).

Стенд «ФТ-4» предназначен для проведения испытания моделей проточной части ГЦНА РУ «БРЕСТ-ОД-300» и подшипников скольжения в высокотемпературном свинцовом теплоносителе. Целью работ, выполняемых на стенде «ФТ-4», является научно-техническое

экспериментальное обоснование проектных конструктивных и режимных характеристик проточной части и подшипников скольжения ГЦНА РУ «БРЕСТ-ОД-300» [136].

Основные характеристики стенда «ФТ-4»:

- теплоноситель – расплав свинца марки «С0», ГОСТ 3778-98;
- масса теплоносителя – $1 \cdot 10^4$ кг;
- температура свинцового теплоносителя: 450 - 500 °С, кратковременно 550 °С;
- расход теплоносителя, максимальный – до 2 т/ч (до 200 м³/ч);
- термодинамическая активность кислорода в свинцовом теплоносителе: 10^{-5} -1.

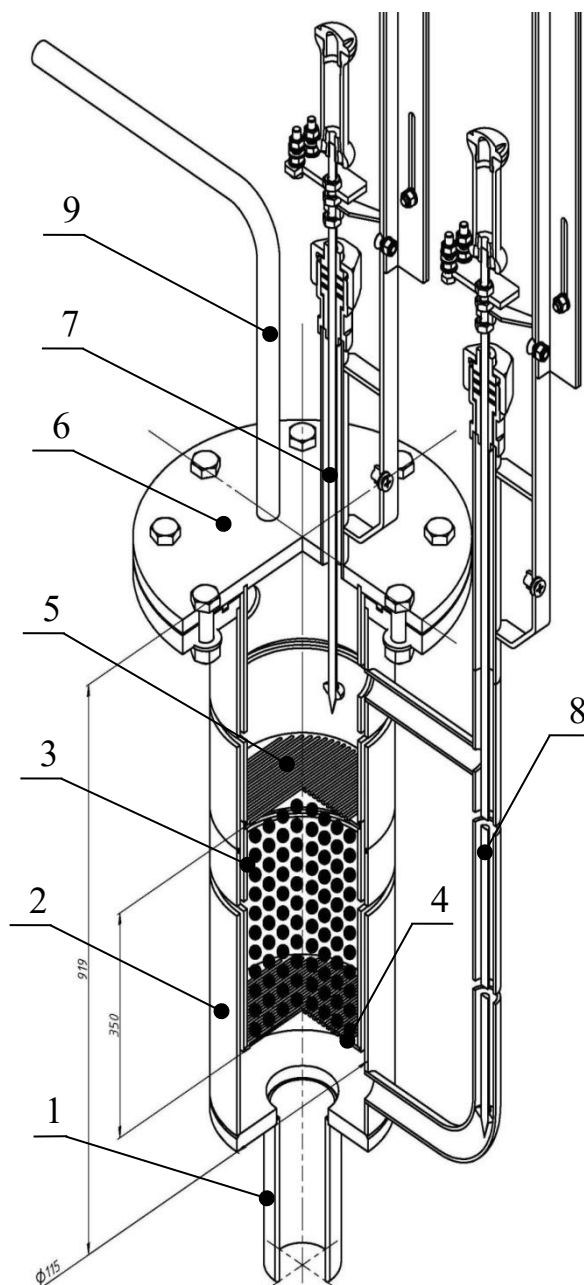
Исходя из конструкции стенда «ФТ-4», а также из рассмотрения возможностей размещения оборудования технологии теплоносителя в его составе, автором было принято решение о разработке для этого стенда массообменного аппарата с дискретной подачей газовой среды.

Массообменный аппарат для стенда «ФТ-4» содержит следующие основные элементы (рисунки 3.83, 3.84):

- реакционная емкость (3), представляющая собой цилиндрический сосуд, внутри которого между нижней (4) и верхней (5) щелевыми решетками размещается засыпка из гранул оксида свинца;
- патрубок (1), соединяющий корпус МА с трубопроводом стенда, через который осуществляется вход и выход теплоносителя;
- фланец (6), предназначенный для крепления и герметизации реакционной емкости на корпусе массообменного аппарата;
- нижний (7) и верхний (8) контактные сигнализаторы уровня, предназначенные для контроля уровня теплоносителя внутри МА в процессе его работы;
- газовый трубопровод, через который производится подача инертного газа в массообменный аппарат.

Полость, образованная нижней частью корпуса (2), нижней решеткой (4) и патрубком (1) (рисунок 3.83), играет роль камеры смешения, необходимой для предотвращения образования на поверхности твердофазного средства окисления соединений на основе присутствующих в теплоносителе примесей компонентов конструкционных материалов (Fe и в меньшей степени Cr), значительно замедляющих процесс растворения. Данный процесс возможен в случае значительного раскисления теплоносителя и связанного с этим заметного содержания примесей Fe и Cr, растворенных в теплоносителе. В камере смешения теплоноситель, прежде чем пройти через реакционную емкость МА, будет смешиваться с уже окисленным теплоносителем. Таким образом, в камере смешения производится перевод примесей в химически пассивную форму (в

твердые оксидные частицы Fe_3O_4 , Cr_2O_3). Таким образом, реализуется так называемый «принцип обратной связи», рассмотренный в п. 3.1, призванный защитить поверхность растворяющихся сфероидов PbO в реакционной емкости массообменного аппарата от «отравления» примесями железа и хрома, содержащихся в раскисленном теплоносителе, поступающем на вход в МА.



1 - патрубок; 2 - корпус; 3 - реакционная емкость, заполненная гранулами оксида свинца; 4 - нижняя решетка; 5 - верхняя решетка; 6 - фланец; 7 - верхний сигнализатор уровня; 8 - нижний сигнализатор уровня; 9 - газовый трубопровод.

Рисунок 3.83 - Чертеж массообменного аппарата стенда «ФТ-4»



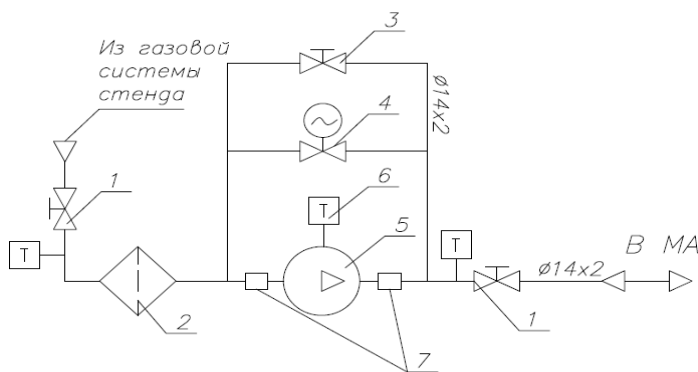
Рисунок 3.84 - Внешний вид на реакционную емкость МА стенда «ФТ-4» (слева направо: пустая (видна верхняя решетка); емкость, заполненная гранулами PbO; нижняя решетка после полной сборки)

Решетки, расположенные внутри реакционной емкости массообменного аппарата, предназначены для ограничения перемещения гранул оксида свинца при работе МА. Перфорация решеток выполняется в виде системы параллельных щелей для исключения перекрытия проходного сечения гранулами оксида свинца, которые имеют форму близкую к сферической.

Неотъемлемой частью массообменного аппарата стенда «ФТ-4» является индивидуальный газовый контур (рисунок 3.85), который состоит из: компрессора (5) для подачи инертного газа в массообменный аппарат из газовой системы стенда; электронных датчиков давления (7) для обеспечения возможности контроля разности давления, создаваемого компрессором; электромагнитного клапана (4), предназначенного для возврата инертного газа из массообменного аппарата в газовую систему стенда; газового фильтра (2) для исключения попадания аэрозольных частиц тяжелого теплоносителя, продуктов его коррозионного взаимодействия с конструкционными сталями и других загрязнений в оборудование газового контура МА; клапанов (1) для отсечения газового контура массообменного аппарата от газовой системы стенда; вентиля тонкой регулировки (3) для настройки работы МА.

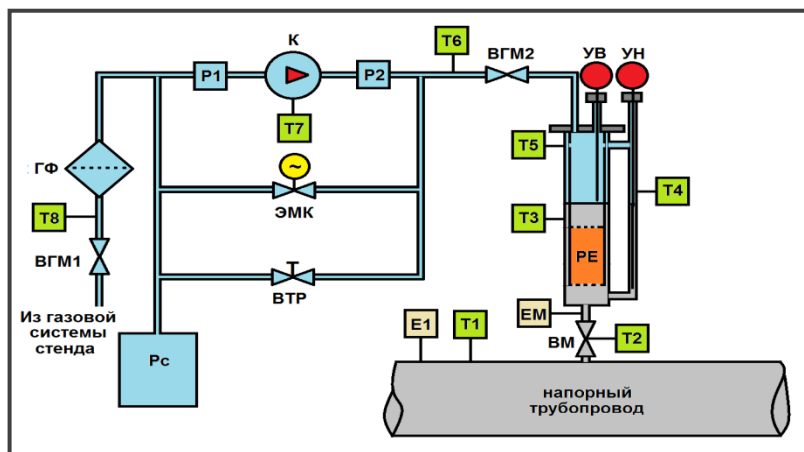
Контроль температуры газа осуществляется термопарами типа ХА (3 шт.), размещенными в соответствии со схемой на рисунке 3.86.

Все элементы индивидуального газового контура МА соединены трубопроводом $\varnothing 14 \times 2$ мм и собраны на одной станине. Массообменный аппарат монтируется в вертикальном положении сверху на напорном трубопроводе стенда «ФТ-4» (рисунок 3.86).



1 - клапан сильфонный газовый; 2 - фильтр газовый; 3 - вентиль тонкой регулировки;
4 - электромагнитный клапан; 5 - компрессор в герметичном корпусе;
6 - термопреобразователь; 7 - датчик давления.

Рисунок 3.85 - Схема индивидуального газового контура МА для стенда «ФТ-4»



РЕ - реакционная емкость МА; К - компрессор; Рс - ресивер; ЭМК – электромагнитный клапан;
ВТР - вентиль тонкой регулировки; ГФ - газовый фильтр; ВГМ1, ВГМ2 - газовые вентили на
входе и выходе из газового контура; УВ и УН - верхний и нижний контактные уровнемеры; Р1
и Р2 - электронные датчики давления на входе и выходе из компрессора; ВМ - отсечной
жидкометаллический вентиль МА.

Датчики активности кислорода: Е1 - на напорном трубопроводе; ЕМ - на выходе из МА.

Термопары: Т1 - на напорном трубопроводе; Т2 - вентиль ВМ; Т3 - над РЕ МА;
Т4 - трубопровод для УН; Т5 - верх МА; Т6 - выход из газового контура; Т7 - компрессор;
Т8 - вход в газовый контур.

Рисунок 3.86 - Схема монтажа массообменного аппарата и размещение средств контроля на стенде «ФТ-4»

Расчеты параметров реакционной емкости и производительности массообменного аппарата для стенда «ФТ-4»

Одной из основных характеристик МА является его производительность по кислороду. Для расчета производительности массообменного аппарата необходимо знать как концентрацию или ТДА кислорода на выходе из рассматриваемого устройства, так и скорость насыщения теплоносителя кислородом в реакционной емкости МА. ТДА кислорода на выходе из массообменного аппарата, в свою очередь, зависит от времени взаимодействия оксида свинца с теплоносителем, кинетических характеристик процесса растворения PbO , конструкции и режима работы аппарата.

Для определения требуемой производительности МА была выполнена оценка скорости потребления кислорода циркуляционным контуром стенда «ФТ-4». Характерный удельный поток кислорода на окисление поверхностей сталей в условиях работы данного стенда составляет порядка 10^{-6} г/(см²·ч). Учитывая, что поверхность стенда $\sim 9,94$ м², получим оценку потока кислорода, необходимого для окисления сталей контура: $q_s \approx 0,1$ г[O]/ч.

Расчет характеристик массообменного аппарата был выполнен по методике, изложенной в разделе 3.8 и представленной в работах автора [152 – 159].

Результаты расчета производительности МА для стенда «ФТ-4» в диапазоне температур теплоносителя от 400 до 500°C при $N = 20$ циклов/ч представлены на рисунке 3.87.

Видно, что производительность массообменного аппарата значительно зависит от температуры теплоносителя. Максимальная производительность МА, соответствующая температурному режиму работы, может регулироваться путем изменения значения N .

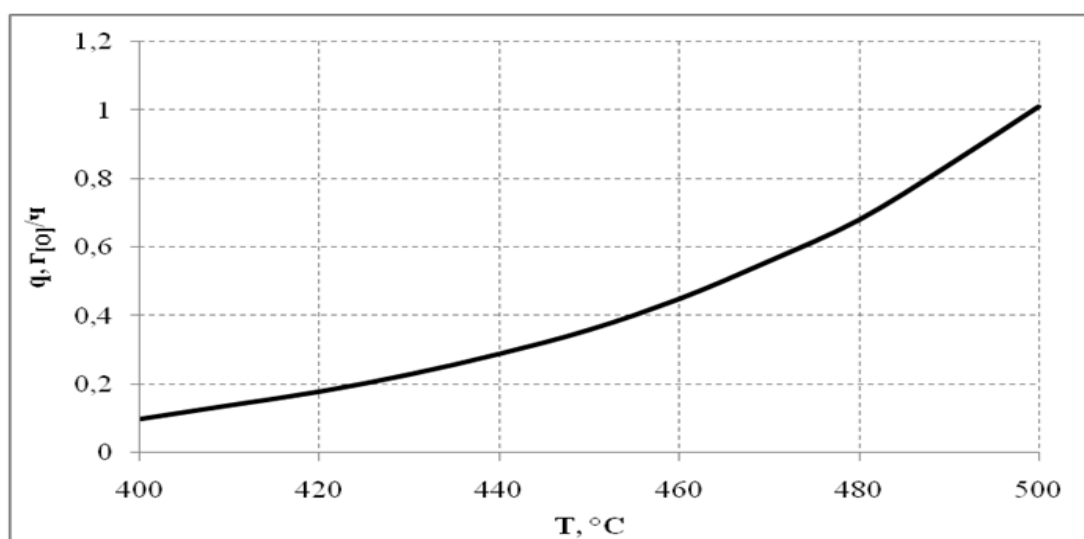


Рисунок 3.87 - Расчетная зависимость производительности МА с дискретной подачей газовой среды от температуры свинца (при $N = 20$ циклов/ч)

Массообменный аппарат для стенда «ФТ-4» имеет параметры, приведенные в таблице 3.17.

Таблица 3.17 - Параметры МА для стенда «ФТ-4»

Наименование параметра	Значение
Рабочая жидкометаллическая среда	Расплав свинца
Рабочая газовая среда	Инертный газ (Ar, He)
Производительность по кислороду, г[О]/ч	0,1 - 1
Температура рабочей среды, °С	400 - 500
Масса загрузки, кг	~ 10
Геометрические размеры массообменного аппарата:	
- внутренний диаметр реакционной емкости, мм	97
- диаметр подводящей трубы, мм	48×3
- высота рабочего слоя засыпки, мм	350
- внешний диаметр корпуса, мм	115
- общая высота, мм	919
- средний диаметр гранул засыпки оксида свинца, мм	~ 10

3.8 Методика расчета производительности массообменных аппаратов

На стадии проектирования массообменного аппарата является необходимым расчетное определение основных характеристик его работы [158, 159]. Инженерный расчет позволяет оценить их именно на стадии проектирования МА и подобрать оптимальную конструкцию устройства для конкретного объекта регулирования.

Одной из основных характеристик массообменного аппарата является его производительность по кислороду. Для расчета производительности МА необходимо знать как концентрацию или ТДА кислорода на выходе из аппарата, так и скорость насыщения теплоносителя кислородом в реакционной емкости аппарата. ТДА кислорода на выходе из МА, в свою очередь, зависит от времени взаимодействия оксида свинца с теплоносителем, кинетических характеристик процесса растворения PbO, конструкции и режима работы аппарата.

В расчетах можно принять, что из МА выходит теплоноситель, насыщенный кислородом до предельной растворимости при заданной температуре ТЖМТ, и тем самым сделать консервативную оценку. Однако данное предположение справедливо не во всех случаях, а полученные значения могут быть завышены. Можно задать значение концентрации или ТДА

кислорода на выходе из массообменного аппарата на основании опыта эксплуатации МА соответствующих конструкций и определить искомую эффективность работы аппарата, то есть его производительность по кислороду, но заданное значение может не соответствовать конкретному техническому решению.

Таким образом, при расчетном определении характеристик массообменного аппарата является целесообразным рассчитывать концентрацию или ТДА кислорода и учитывать результаты данного расчета при определении производительности по кислороду.

При разработке МА является важным знание среднего размера гранул (сфероидов) оксида свинца в любой момент времени в условиях процесса растворения, поскольку от геометрических характеристик засыпки зависит эффективность работы рассматриваемого устройства.

Автором с сотрудниками разработана методика расчета массообменных аппаратов с твердофазным источником кислорода (оксидом свинца) [152 – 159], которая позволяет выполнить расчеты производительности МА и растворения оксида свинца в данном устройстве с учетом изменения значения ТДА кислорода на выходе из массообменного аппарата в зависимости от времени взаимодействия оксида свинца с теплоносителем и кинетических характеристик процесса растворения твердофазного средства окисления. Разработанная методика является одним из инструментов, которые позволяют прогнозировать изменение основных характеристик массообменных устройств при длительном ресурсе эксплуатации.

Несмотря на то, что МА разных типов имеют различные принципы организации расхода теплоносителя через реакционную емкость, подходы к расчетам производительности и растворения гранул засыпки для них являются схожими.

В методике расчета производительности массообменных аппаратов были приняты следующие допущения:

1. Растворение оксида свинца в свинцовом теплоносителе рассматривается как процесс физического растворения твердого тела, при котором лимитирующей стадией является диффузионный отвод кислорода от поверхности растворения через пограничный слой в объем жидкометаллического теплоносителя.

2. При рассмотрении процесса растворения кислорода в расплаве свинца (свинца-висмута) за стандартное состояние было выбрано состояние насыщения, то есть состояние, в котором достигнута предельная растворимость кислорода (C_{os}) в расплаве.

3. При растворении PbO коэффициент скорости растворения (K_p) не изменяется при изменении размера гранул.

4. Гранулы PbO имеют сферическую форму и не изменяют своей формы в процессе растворения. В реальности гранулы могут иметь форму отличную от сферической, а растворение

может происходить не равномерно по всей поверхности. Принятое допущение заменяет реальную поверхность растворения гранулы на поверхность эквивалентной сферы.

5. Поверхность гранул оксида свинца МА равнодоступная, то есть в каждой точке отдельной гранулы оксида растворение происходит с одинаковой скоростью.

Связь ТДА и концентрации растворенного в теплоносителе кислорода выражается соотношением (см. главу 1):

$$a_{[O]} = \frac{C_{[O]}}{C_{S[O]}}, \quad (3.7)$$

где: $a_{[O]}$ - термодинамическая активность кислорода; $C_{[O]}$ - концентрация растворенного кислорода в ТЖМТ, в массовых долях; $C_{S[O]}$ - концентрация насыщения ТЖМТ кислородом, в массовых долях.

Основной закон кинетики физического растворения твердых тел, в соответствии с которым плотность потока вещества с поверхности растворения пропорциональна концентрационному недонасыщению раствора, может быть записан в виде [109]:

$$\frac{dm}{S_p \cdot d\tau} = K \cdot (C_s - C), \quad (3.8)$$

где: m - масса растворяющегося вещества, кг; S_p - поверхность растворения вещества, m^2 ; τ - время растворения, с; C_s - концентрация насыщения, в массовых долях; C - концентрация вещества в растворе, в массовых долях; K - коэффициент скорости растворения вещества, $кг/(m^2 \cdot c)$.

Определяя скорость растворения оксида свинца как массу кислорода, покидающего твердую фазу PbO в единицу времени, а также учитывая соотношение (3.8), получим

$$-\frac{dm_{[O]}}{d\tau} = K_p \cdot (1 - a_{[O]}) \cdot S_p, \quad (3.9)$$

где $K_p = K \cdot C_{S[O]}$.

Каждой схеме организации процесса растворения соответствует определенное уравнение материального баланса, связывающее концентрацию вещества в растворе с массой вещества остающегося в твердом состоянии. Такое балансовое уравнение позволит совместно с уравнением кинетики образовать замкнутую систему и решить задачу о кинетике растворения в условиях принятой схемы.

Для растворения гранулированного оксида свинца в МА балансовое уравнение имеет вид

$$m_{[O]_0} - m_{[O]} = V_{менл.} \cdot \rho_{менл.} \cdot (C_{[O]} - C_0), \quad (3.10)$$

где: $m_{[O]_0}$, $m_{[O]}$ - масса кислорода в начальный и конечный моменты времени в твердом PbO , кг; $C_{[O]}$, C_0 - текущая и начальная концентрации кислорода в расплаве в реакционной емкости

МА, в массовых долях; $\rho_{\text{тепл.}}$ - плотность теплоносителя, кг/м³; $V_{\text{тепл.}}$ - объем теплоносителя в реакционной емкости МА, м³.

За элементарное время dt масса кислорода в твердом PbO уменьшится на $dm_{[O]}$, концентрация кислорода в расплаве при этом изменяется на dC , тогда балансовое уравнение примет вид

$$dm_{[O]} = V_{\text{тепл.}} \cdot \rho_{\text{тепл.}} \cdot dC_{[O]}. \quad (3.11)$$

Основными принятыми в технике и технологии обобщенными характеристиками зернистого слоя являются порозность (ε) и удельная поверхность зернистого слоя (A). Порозность, обозначаемая через ε , - это доля объема, не занятого элементами зернистого слоя. Значение ε зависит от формы элементов, характера упаковки в слое и в принципе не зависит от абсолютной величины геометрически подобных элементов слоя [120]. Удельной поверхностью зерен A_0 (м²/м³) называют отношение внешней поверхности зерна S_z к его объему V_z :

$$A_0 = S_z/V_z. \quad (3.12)$$

Для зерен правильной формы расчет A_0 по известным их размерам не представляет затруднений. Удельная поверхность одиночного шара (сферы):

$$A_0 = \frac{6}{d}. \quad (3.13)$$

Удельная поверхность A (м²/м³) зернистого слоя в целом - это суммарная поверхность всех составляющих его зерен в единице объема реакционной емкости аппарата. Для сферических частиц с практически точечными контактами друг с другом:

$$A = (6/d) \cdot (1-\varepsilon). \quad (3.14)$$

Используя понятия порозности и удельной поверхности, применительно к МА на основании уравнений (3.9) и (3.10) можно записать систему:

$$dm_{[O]} = \varepsilon \cdot V_{PE} \cdot \rho_{\text{тепл.}} \cdot C_{s[O]} \cdot da_{[O]}, \quad (3.15)$$

$$-\frac{dm_{[O]}}{d\tau} = K_p \cdot (1-a_{[O]}) \cdot A \cdot V_{PE}, \quad (3.16)$$

где: ε - порозность засыпки из оксида свинца; V_{PE} - общий объем реакционной емкости МА, м³; $C_{s[O]}$ - предельная растворимость кислорода в ТЖМТ, в массовых долях; A - удельная поверхность засыпки PbO, м²/м³; K_p - коэффициент скорости растворения PbO, кг/(м²·с).

Подставляя (3.15) в (3.16) и разделив переменные, получим дифференциальное уравнение:

$$-\frac{da_{[O]}}{1-a_{[O]}} = \frac{K_p}{\varepsilon \cdot \rho_{\text{тепл.}} \cdot C_{s[O]}} \cdot A \cdot d\tau, \quad (3.17)$$

решение которого имеет вид

$$a_{[O]_{\text{вых}}} = 1 - (1 - a_{[O]_{\text{вх}}}) \cdot \exp\left(-\int_0^{\tau_k} \left(\frac{K_p \cdot A}{\varepsilon \cdot \rho_{\text{менл.}} \cdot Cs_{[O]}}\right) d\tau\right), \quad (3.18)$$

где: $a_{[O]_{\text{вх}}}$, $a_{[O]_{\text{вых}}}$ - ТДА кислорода в теплоносителе на входе в МА и на выходе из него соответственно; $\rho_{\text{менл.}}$ - плотность теплоносителя, кг/м³; K_p - коэффициент скорости растворения, кг/(м²·с); ε - порозность засыпки; A - удельная поверхность засыпки, м²/м³; $Cs_{[O]}$ - предельная растворимость кислорода, в массовых долях; τ_k - время взаимодействия теплоносителя с оксидом свинца, с.

В основу расчета коэффициента скорости растворения (K_p) могут быть положены экспериментально подтвержденные критериальные зависимости, характеризующие скорость растворения шарового зернистого слоя PbO при его обтекании тяжелым жидкометаллическим теплоносителем (см. главу 2 и работу [160]):

$$\text{свинец-висмут} \quad Sh = 3,8 \cdot 10^{-2} \cdot Re^{0,70} \cdot Sc^{0,67}, \quad (3.19)$$

$$\text{свинец} \quad Sh = 8,7 \cdot 10^{-4} \cdot Re^{1,42} \cdot Sc^{0,83}, \quad (3.20)$$

где: Sh - число Шервуда; Re - число Рейнольдса; Sc - число Шмидта.

Связь Sh и K_p определяется из соотношений:

$$Sh = \frac{\beta \cdot l}{D}, \quad (3.21)$$

$$\beta = K_p \cdot (1 - a_{[O]}) / [\rho_{\text{менл.}} \cdot (Cs_{[O]} - C_{[O]})], \quad (3.22)$$

где: β - коэффициент массоотдачи, м/с; D - коэффициент диффузии кислорода в свинце-висмуте, м²/с; l - характерный размер, м; $a_{[O]}$ - ТДА кислорода в теплоносителе.

Исходя из (3.21) и (3.22) K_p можно найти по формуле:

$$K_p = \frac{Sh \cdot D}{l} \cdot Cs_{[O]} \cdot \rho_{\text{менл.}}, \quad (3.23)$$

где: K_p - коэффициент скорости растворения, кг/(м²·с); $\rho_{\text{менл.}}$ - плотность ТЖМТ, кг/м³; $Cs_{[O]}$ - концентрация насыщения ТЖМТ кислородом, в массовых долях; l - характерный размер, м.

Характерный размер для шарового зернистого слоя PbO находится по формуле [120]:

$$l = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \cdot d_{\text{сф}}}{1 - \varepsilon}, \quad (3.24)$$

где: ε - порозность засыпки из сфероидов PbO (доля не занятого сфероидными объема слоя); $d_{\text{сф}}$ - диаметр сфероидов PbO, м.

Для свободной засыпки шаров порозность зернистого слоя можно принять равной 0,4 [120].

Ввиду того, что подынтегральное выражение в зависимости (3.18) является достаточно сложной функцией, а на практике $a_{[O]_{\text{вх}}}$ является достаточно малой величиной ($a_{[O]_{\text{вх}}} \ll 1$), то для практических инженерных оценок ТДА кислорода зависимость (3.18) можно упростить к виду

$$a_{[O]_{\text{вых}}} = 1 - \exp\left(-\frac{K_p \cdot A}{\varepsilon \cdot \rho_{\text{менл.}} \cdot Cs_{[O]}} \cdot \tau_k\right), \quad (3.25)$$

где: K_p , $Cs_{[O]}$, $\rho_{\text{менл.}}$ - параметры при средней температуре теплоносителя; τ_k - время взаимодействия оксида свинца с теплоносителем, с.

Производительность массообменного аппарата с дискретным принципом работы, например, с дискретной подачей газовой среды, вычисляется по формуле:

$$q = \rho_{\text{менл.}} \cdot V_{\text{менл.}} \cdot Cs_{[O]} \cdot a_{[O]_{\text{вых}}} \cdot N, \quad (3.26)$$

где: q - производительность аппарата, кг[O]/с; $a_{[O]_{\text{вых}}}$ - ТДА кислорода на выходе из МА, соответствующая режиму работы аппарата; $V_{\text{менл.}}$ - объем теплоносителя в реакционной емкости МА, м³; N - количество циклов работы аппарата в единицу времени.

Применительно к массообменному аппарату с дискретной подачей газовой среды под временем взаимодействия PbO с теплоносителем понимают время нахождения расплава в реакционной емкости устройства в одном цикле работы, которое определяет количество циклов работы МА. Упомянутые параметры связаны соотношением:

$$N = 3600 / \tau_k, \quad (3.27)$$

где: τ_k - время взаимодействия оксида свинца с теплоносителем в одном цикле, с; N - количество циклов работы аппарата при заданном времени τ_k , циклов/ч.

Производительность МА с непрерывным расходом теплоносителя через реакционную емкость (например, МА с встроенным насосом или внутренним нагревателем) при известном расходе может быть вычислена по простой формуле:

$$q = G \cdot Cs_{[O]} \cdot a_{[O]_{\text{вых}}}, \quad (3.28)$$

где: G - массовый расход теплоносителя через реакционную емкость массообменного аппарата, кг/с; $a_{[O]_{\text{вых}}}$ - ТДА кислорода в теплоносителе на выходе МА.

Важным для практики является оценка растворения оксида свинца в массообменном аппарате. Поскольку целью расчета растворения является определение размера частиц в любой момент времени в условиях данного процесса, то такой расчет позволяет прогнозировать изменение параметров работы аппарата (например, расхода теплоносителя через реакционную емкость, производительности, концентрации кислорода на выходе из МА) во времени.

Для построения модели расчета растворения оксида свинца, рассмотрим одну сферу (сфероидную гранулу) оксида свинца, который находится в реакционной емкости МА. При

растворении за элементарное время $d\tau$ радиус сферы изменится на dr , а его объем уменьшится на величину:

$$dV = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot ((r + dr)^3 - r^3) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^3 + 3 \cdot r^2 \cdot dr + 3 \cdot r \cdot (dr)^2 + (dr)^3 - r^3). \quad (3.29)$$

Ввиду малости $(dr)^2$ и $(dr)^3$ можно пренебречь слагаемыми $3 \cdot r \cdot (dr)^2$ и $(dr)^3$. Тогда

$$dV = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr. \quad (3.30)$$

Масса сферы из PbO за время $d\tau$ уменьшится на величину:

$$dm_{PbO} = \rho_{PbO} \cdot dV. \quad (3.31)$$

Масса кислорода в сфере станет меньше за это же время $d\tau$ на величину:

$$dm_O = \frac{\mu_O}{\mu_{PbO}} \cdot \rho_{PbO} \cdot dV, \quad (3.32)$$

где μ_O , μ_{PbO} – молярная масса кислорода и оксида свинца, соответственно.

Исходя из выражения (3.30) за элементарное время $d\tau$ с поверхности сферы $4 \cdot \pi \cdot r^2$ растворится масса кислорода:

$$dm_O = -K_p \cdot (1 - a_{[O]}) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot d\tau. \quad (3.33)$$

Приравнявая (3.29) и (3.30), с учетом (3.28) получим:

$$-K_p \cdot (1 - a_{[O]}) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot d\tau = \frac{\mu_O}{\mu_{PbO}} \cdot \rho_{PbO} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr.$$

Разделяем переменные и интегрируем:

$$-\int_0^{\Delta\tau} K_p \cdot (1 - a_{[O]}) d\tau = \frac{\mu_O}{\mu_{PbO}} \cdot \rho_{PbO} \cdot \int_{r_0}^r dr, \quad (3.34)$$

где: $\Delta\tau$ - время взаимодействия сферы с теплоносителем, с; r_0 - начальный радиус сферы, м.

Если рассматривать массообменный аппарат с непрерывным расходом теплоносителя через реакционную емкость (рисунок 3.88), то сфероиды, расположенные у входа в РЕ, будут находиться в теплоносителе с ТДА кислорода равной $a_{[O]_{вх}}$, а сфероиды, расположенные у выходной части реакционной емкости МА в расплаве, - с ТДА кислорода равной $a_{[O]_{вых}}$, причем $a_{[O]_{вх}} \ll a_{[O]_{вых}}$. Следовательно, скорость растворения сфероидов, расположенных в разных частях РЕ будет различной, при этом сфероиды, размещенные у ее входной части, будут растворяться быстрее.

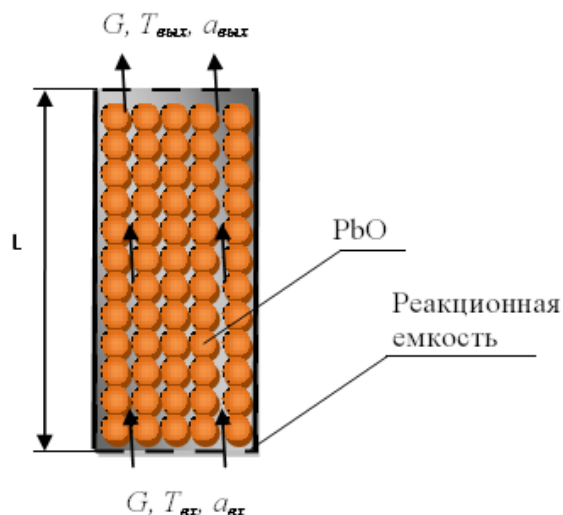


Рисунок 3.88 - Условная схема реакционной емкости массообменного аппарата с непрерывным расходом теплоносителя

При рассмотрении МА с непрерывным расходом теплоносителя в качестве $\Delta\tau$ в уравнении (3.33) имеет смысл учитывать период времени работы аппарата, а в качестве τ_k в формуле (3.25) - время взаимодействия слоя теплоносителя при его прохождении реакционной емкости от входа до выхода, которое при известном расходе теплоносителя находится из соотношения:

$$\tau_k = \frac{L}{G} \cdot \rho_{\text{тепл.}} \cdot S_{MA} \cdot \varepsilon, \quad (3.35)$$

где: G - массовый расход теплоносителя через МА, кг/с; S_{MA} - площадь сечения РЕ массообменного аппарата, м²; L - высота слоя засыпки реакционной емкости МА к моменту времени $\Delta\tau$, м.

После интегрирования уравнения (3.34) с учетом вышесказанного, получим формулы для расчета радиуса сфероидов в любой момент времени:

$$r = r_0 - \frac{K_p \cdot \Delta\tau}{\frac{\mu_O}{\mu_{PbO}} \cdot \rho_{PbO}}, \quad \begin{array}{l} \text{(для сфероидов, расположенных у входа} \\ \text{ТЖМТ в РЕ МА)} \end{array} \quad (3.36)$$

$$r = r_0 - \frac{K_p \cdot (1 - a_{[O]_{\text{в вых.}}}) \cdot \Delta\tau}{\frac{\mu_O}{\mu_{PbO}} \cdot \rho_{PbO}}, \quad \begin{array}{l} \text{(для сфероидов, расположенных у выхода} \\ \text{ТЖМТ из РЕ МА)} \end{array} \quad (3.37)$$

где: μ_O , μ_{PbO} - молярная масса кислорода и оксида свинца, соответственно; $\Delta\tau$ - период времени работы МА, с; r_0 - начальный радиус сфероидов, м.

При расчете растворения сфероидов в массообменном аппарате с дискретным принципом работы ввиду особенностей его конструкции и организации расхода ТЖМТ через реакционную емкость нужно применить несколько другой подход [152, 154, 156, 157].

Так как теплоноситель, обогащенный кислородом, подается из МА в контур порциями, рассмотрим процесс взаимодействия теплоносителя с оксидом свинца в аппарате за один рабочий цикл. Для того чтобы определить на сколько изменится диаметр сфероидов за один рабочий цикл МА, нужно построить итерационный процесс:

$$a_{[O]}^{(k)} = 1 - \exp\left[-\frac{K_p}{\varepsilon \cdot \rho_{мен.} \cdot Cs} \cdot \frac{6}{d^{(k-1)}} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \tau^k\right],$$

$$\Delta d^{(k)} = \frac{2 \cdot K_p \cdot (1 - a_{[O]}^{(k)}) \cdot d \tau}{\frac{\mu_O}{\mu_{PbO}} \cdot \rho_{PbO}},$$

$$\Delta d^{(k+1)} = \Delta d^{(k)} + \Delta d^{(k-1)},$$

$$d^{(k)} = d^{(k-1)} - \Delta d^{(k+1)},$$

$$\tau^{(k)} = \tau^{(k-1)} + d \tau,$$

где: k - номер итерации; $d\tau$ - шаг по времени; Δd - изменение диаметра сферы PbO при растворении, м.

Получив изменение диаметра сфероидов за один цикл работы массообменного аппарата, легко определить: как изменится диаметр сфероидов за период времени работы МА:

$$\Delta d_{sum} = \Delta d \cdot N \cdot \Delta \tau, \quad (3.38)$$

где: N - количество циклов работы в единицу времени; $\Delta \tau$ - время непрерывной работы аппарата, с.

Для того чтобы прогнозировать изменение максимальной производительности МА при уменьшении размеров гранул засыпки PbO можно использовать следующий подход.

При уменьшении размера гранул в процессе эксплуатации массообменного аппарата изменяются общая поверхность растворения и объем, занимаемый засыпкой, а количество сфероидов PbO при растворении в ТЖМТ не изменяется.

Исходя из вышесказанного можно записать следующие соотношения:

$$S_{p0} = \pi \cdot d_0^2 \cdot n = \frac{6}{d_0} \cdot (1 - \varepsilon_0) \cdot V_0, \quad (3.39)$$

$$S_p = \pi \cdot d^2 \cdot n = \frac{6}{d} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot V, \quad (3.40)$$

где: S_{p0} , V_0 - поверхность растворения и объем, занимаемый засыпкой, в исходном состоянии (со средним диаметром гранул (сфероидов) засыпки d_0 и порозностью ε_0); S_p , V - поверхность растворения и объем, занимаемый засыпкой, в состоянии со средним диаметром гранул засыпки d и порозностью ε ; n - количество гранул в засыпке.

Разделив одно соотношение на другое и выразив V , получим:

$$V = \frac{d^3 \cdot (1 - \varepsilon_0)}{d_0^3 \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot V_0. \quad (3.41)$$

Подставляя соотношение (3.41) в (3.26), получим зависимость максимальной производительности массообменного аппарата с дискретным принципом работы от времени работы МА при заданном режиме эксплуатации в явном виде:

$$q(\tau) = \frac{d(\tau)^3 \cdot (1 - \varepsilon_0)}{d_0^3 \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot V_0 \cdot \rho_{\text{тепл.}} \cdot \varepsilon \cdot C_{S[O]} \cdot a_{[O]_{\text{вых}}} \cdot N, \quad (3.42)$$

где: q - производительность массообменного аппарата, кг_[O]/с; $C_{S[O]}$ - концентрация насыщения; $a_{[O]_{\text{вых}}}$ - ТДА кислорода на выходе из МА, соответствующая режиму работы аппарата; $\rho_{\text{тепл.}}$ - плотность теплоносителя; ε - порозность зернистого слоя; V_0 - объем реакционной емкости МА (реакционная емкость полностью заполнена гранулами из PbO в исходном состоянии), м³; d_0 - размер сфероидов в исходном состоянии, м; N - количество циклов работы аппарата в единицу времени.

В инженерных расчетах в формуле (3.41) можно положить, что $\varepsilon \approx \varepsilon_0$.

Для оценки зависимости производительности МА с непрерывным расходом теплоносителя от времени работы аппарата необходимо производить гидравлический (для МА с насосом) или теплогидравлический (для МА с нагревателем) расчет для определения расхода теплоносителя для различных значений среднего размера сфероидов оксида свинца в массообменном аппарате, поскольку при уменьшении размера сфероидов будет изменяться гидравлическое сопротивление слоя засыпки. Производительность по кислороду при этом вычисляется по формуле (3.28). Связь высоты слоя засыпки с размером гранул PbO определяется на основании соотношений (3.39) и (3.40).

Для проверки разработанной методики расчета производительности массообменных аппаратов при ведущей роли автора были выполнены следующие работы [153]:

- анализ экспериментальных данных, полученных при испытаниях МА с дискретной подачей газовой среды и массообменного аппарата с собственным побудителем расхода теплоносителя, параметры данных МА представлены в таблице 3.18;
- расчетное определение характеристик массообменного аппарата с дискретной подачей газовой среды с использованием описанной выше методики;
- расчеты параметров МА с собственным побудителем расхода ТЖМТ, которые выполнялись по представленной методике и с использованием вычислительной программы «GRIFMA» [155], представляющей собой однофазный однокомпонентный трехмерный теплогидравлический код, в который были интегрированы описанные выше зависимости по кинетике растворения оксида свинца в ТЖМТ.

В результате расчетно-экспериментальных исследований была определена зависимость ТДА кислорода на выходе из массообменного аппарата (с дискретной подачей газовой среды) от времени взаимодействия оксида свинца с теплоносителем за цикл работы. Полученная расчетная зависимость ТДА кислорода от времени взаимодействия оксида свинца с ТЖМТ достаточно хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований (рисунок 3.89).

Таблица 3.18 - Параметры экспериментальных образцов МА

<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>
МА с дискретной подачей газовой среды	
Геометрические параметры реакционной емкости (РЕ) МА:	
внутренний диаметр РЕ, мм	80
высота РЕ, мм	260
диаметр гранул PbO, мм	8
Температура теплоносителя, °C	390
Количество циклов работы МА в единицу времени, циклов/ч	240 - 20
Соответствующее время взаимодействия PbO с теплоносителем в одном цикле, с	15 - 180
МА с собственным побудителем расхода	
Геометрические параметры реакционной емкости:	
диаметр, мм	Ø114
высота слоя засыпки, мм	500
диаметр гранул, мм	9
порозность засыпки	0,45
Температура теплоносителя, °C	400
Расход теплоносителя, м³/ч	0,1 - 0,45
Параметры насоса:	
тип	осевой
мощность электродвигателя, Вт	750
частота вращения, об./мин.	0 - 1350

Значения производительности массообменного аппарата с дискретной подачей газовой среды, полученные расчетным и экспериментальным путем, представлены на рисунке 3.90. Расчетная кривая совпадает с экспериментальными данными с приемлемой точностью.

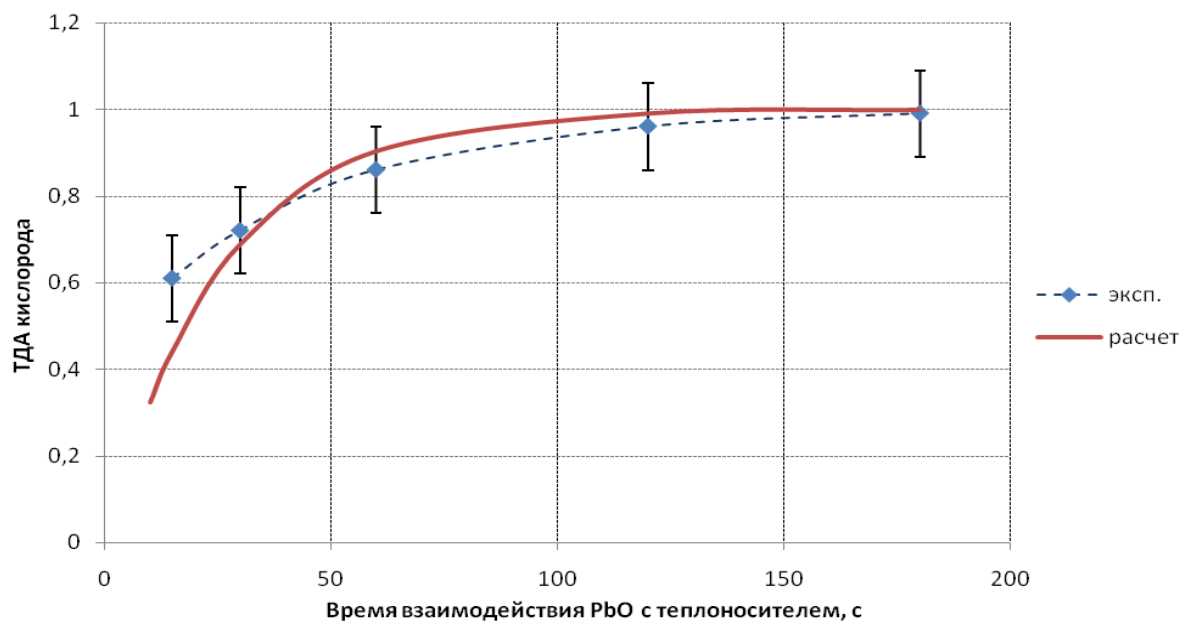


Рисунок 3.89 - Результаты расчетного и экспериментального определения ТДА кислорода в ТЖМТ на выходе из МА с дискретной подачей газовой среды при температуре 390 °С

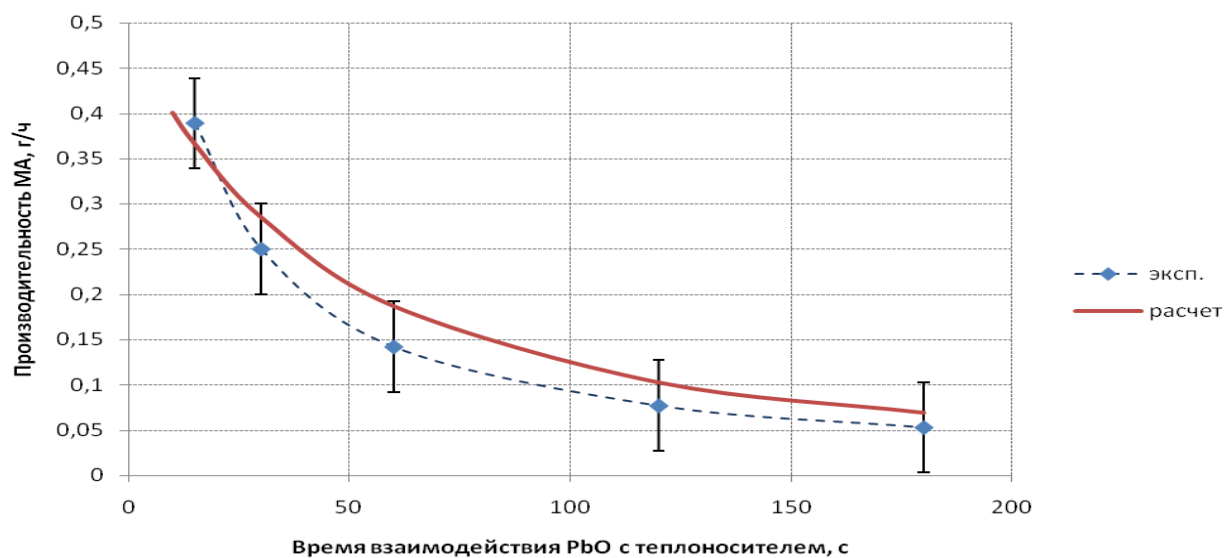


Рисунок 3.90 - Результаты расчетного и экспериментального определения производительности образца МА с дискретной подачей газовой среды при температуре 390 °С

Результаты расчетно-экспериментального определения зависимостей ТДА кислорода на выходе из массообменного аппарата и его производительности от расхода теплоносителя через реакционную емкость аппарата для МА с собственным побудителем расхода ТЖМТ приведены на рисунке 3.91.

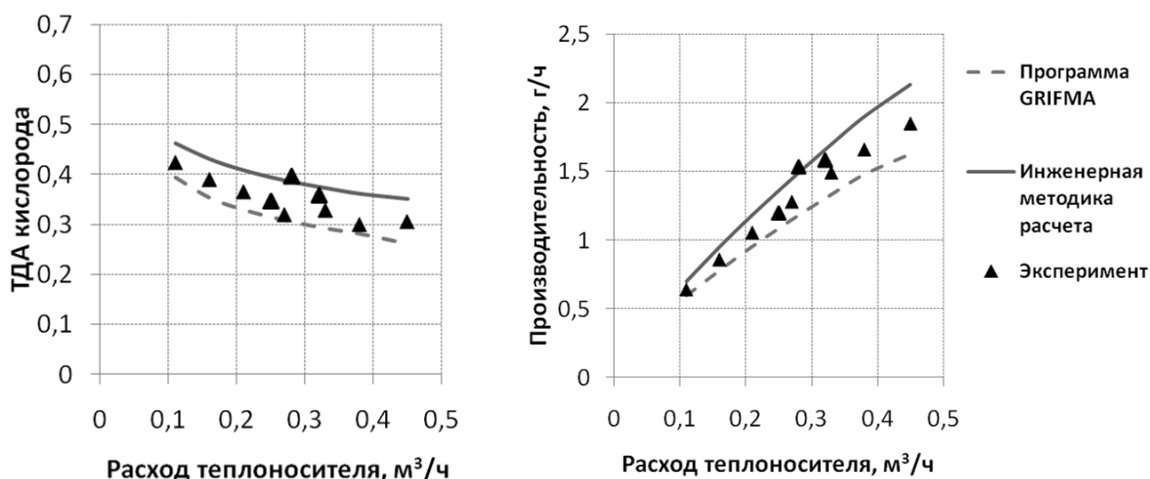


Рисунок 3.91 - Результаты расчетного и экспериментального определения ТДА кислорода в ТЖМТ на выходе из МА (слева) и производительности (справа) МА с собственным побудителем расхода при температуре 400 °С

Из сравнения результатов расчетов и эксперимента следует, что характеристики массообменного аппарата, полученные по программе «GRIFMA», ниже экспериментальных данных в среднем на $\sim 10\%$. Оценка по инженерной методике расчета отличается в большую сторону от экспериментально полученных значений в среднем на $\sim 12\%$. В целом можно сделать вывод, что результаты расчета и эксперимента согласуются удовлетворительно.

3.9 Общие рекомендации по применению разработанных конструкций МА для отечественных и зарубежных исследовательских стендов и установок

Массообменные аппараты со встроенным нагревателем, хорошо показавшие себя в процессе длительных коррозионных испытаний сталей в ТЖМТ [137, 139], могут быть рекомендованы для использования в дальнейших работах на циркуляционных стендах аналогичного назначения.

Массообменный аппарат с несколькими встроенными нагревателями может быть использован для поддержания заданного кислородного режима в циркуляционном контуре петлевой или баковой конструкции с большим объемом (~ 200 л) ТЖМТ при проведении длительных экспериментальных исследований по теплогидравлике и технологии тяжелого теплоносителя.

Массообменный аппарат с собственным встроенным осевым насосом можно рекомендовать для использования на крупных экспериментальных стендах, ядерных энергетических установках и ускорительно-управляемых системах, где требуются большой

ресурс работы и значительное количество подаваемого в единицу времени растворенного кислорода в теплоноситель.

Массообменный аппарат с дискретной подачей газовой среды отличается простотой управления, так как оно осуществляется дискретно. Применение данного типа МА открывает новую перспективу в технологии тяжелых теплоносителей: возможность оценки массы растворенного кислорода в каждой дозе ТЖМТ, вышедшего из аппарата в контур циркуляции, и суммарного количества кислорода, поданного в теплоноситель.

Последнее особенно важно, так как благодаря ему появился новый способ диагностики состояния циркуляционного контура с ТЖМТ. Он заключается в том, что, зная количество включений МА (то есть поданное количество кислорода в контур) при поддержании заданной концентрации кислорода, можно определить начало коррозионных или эрозионных процессов, течи парогенератора, разгерметизации.

Данное устройство рекомендуется для исследовательских стендов с загрузкой до 1000 л ТЖМТ.

Массообменный аппарат капельного типа может быть успешно применен в малообъемных (до 10 л) статических установках для кратковременных экспериментов.

Массообменный аппарат с газлифтным насосом наилучшим образом подходит для оснащения малообъемных статических установок (до 10 л). Однако предварительные расчеты автора с коллегами [135] показывают, что увеличенные конструкции МА данного типа могут успешно использоваться и на крупных циркуляционных стендах и реакторных петлях с теплоносителями свинец и свинец-висмут.

Прикладное значение разрабатываемых массообменных аппаратов заключается в том, что полученные результаты позволяют применять «кислородную» технологию для обеспечения коррозионной защиты и безаварийной эксплуатации исследовательских и промышленных установок с теплоносителями на основе свинца.

По итогам выполненных разработок массообменных аппаратов автором совместно с сотрудниками было получено 6 патентов РФ на изобретения [103 – 108].

3.10 Использование массообменных аппаратов для автоматизации процесса регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в ТЖМТ

Применительно к системам технологии ТЖМТ вопросы автоматизации играют важную роль. Одним из основных факторов, определяющих необходимость автоматизации регулирования термодинамической активности кислорода, является требование обеспечения непрерывного поддержания заданного кислородного режима в теплоносителе (содержания

примеси растворенного кислорода в ТЖМТ) в ходе работы реакторных установок во всем спектре эксплуатационных режимов. Регулирование ТДА кислорода в процессе эксплуатации установки требует постоянного участия оперативного персонала, при этом не исключается возможность принятия им неправильных решений при управлении МА. Такие решения могут привести как к нарушению заданного кислородного режима контура, так и к выходу из строя самого МА. В связи с этим является логичным минимизация «человеческого» фактора в регулировании ТДА кислорода в контуре с ТЖМТ и переход к автоматизированному управлению.

Разработанные конструкции массообменных аппаратов позволяют реализовать автоматизированное управление ТДА кислорода в ТЖМТ.

Коллективом лаборатории жидкометаллических технологий при ведущем участии автора настоящей диссертации разработаны прототипы систем автоматизированного регулирования ТДА кислорода (САР ТДА) в ТЖМТ [130, 133, 141, 144 – 146, 150, 151, 161 – 167].

САР ТДА можно упрощенно представить состоящей из следующих основных элементов (рисунок 3.92):

- контролирующего элемента, определяющего текущую ТДА кислорода в теплоносителе (датчики активности кислорода, термопары);
- исполнительного элемента, подающего требуемое количество растворенного кислорода в теплоноситель (массообменный аппарат);
- управляющего элемента (измерительно-управляющий комплекс), который получает информацию от контролирующего элемента и при помощи специальных алгоритмов выдает команды на исполнительный элемент для точного поддержания заданного кислородного режима в теплоносителе.

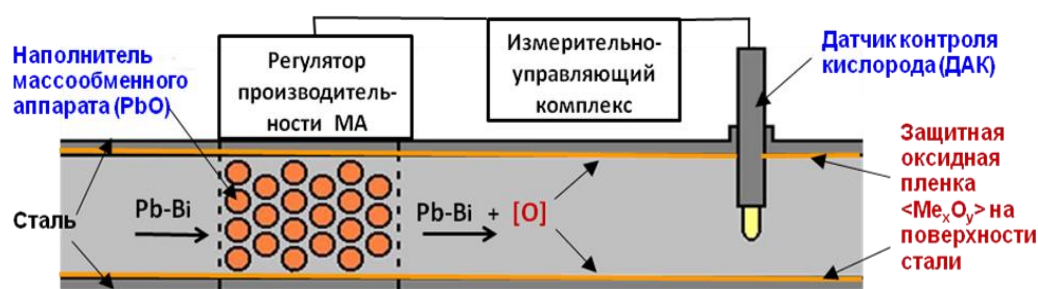


Рисунок 3.92 - Условная схема системы автоматизированного регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ

При разработке концепции САР ТДА и для обеспечения испытаний макетных образцов автоматизированной системы в стендовых условиях использовался наиболее распространенный

тип автоматического регулятора с обратной связью - ПИД-регулятор (или ПИД-контроллер).

Блок-схему работы САР ТДА можно представить состоящей из нескольких основных элементов (рисунок 3.93) [166, 167]:

1) управляющий (задающий) элемент 1, имеющий целью выработать полезный входной сигнал, с которым регулируемая величина должна находиться в требуемой функциональной связи. В качестве управляющего (задающего) воздействия используется фиксируемая оператором величина уставки ТДА кислорода для поддержания;

2) элемент главной обратной связи 2, вырабатывающий сигнал и находящийся в определенной функциональной зависимости от регулируемой величины (в качестве элемента главной обратной связи используется ДАК, а сигналом обратной связи является величина ЭДС ДАК, которая является переменной процесса поддержания ТДА кислорода);

3) элемент сравнения 3, дающий на основании сравнения входного сигнала и сигнала главной обратной связи первичный сигнал управления или сигнал ошибки (функция элемента сравнения выполняется в составе измерительно-управляющего комплекса САР ТДА);

4) исполнительный элемент 4, вырабатывающий регулирующее воздействие, прикладываемое к объекту регулирования (в качестве исполнительного элемента выступает устройство ввода в действие массообменного аппарата (нагреватель, насос, компрессор и др.), а результатом регулирующего воздействия является ввод в теплоноситель растворенного кислорода).

5) объект регулирования 5, в качестве которого выступает теплоноситель циркуляционного контура исследовательской или реакторной установки.

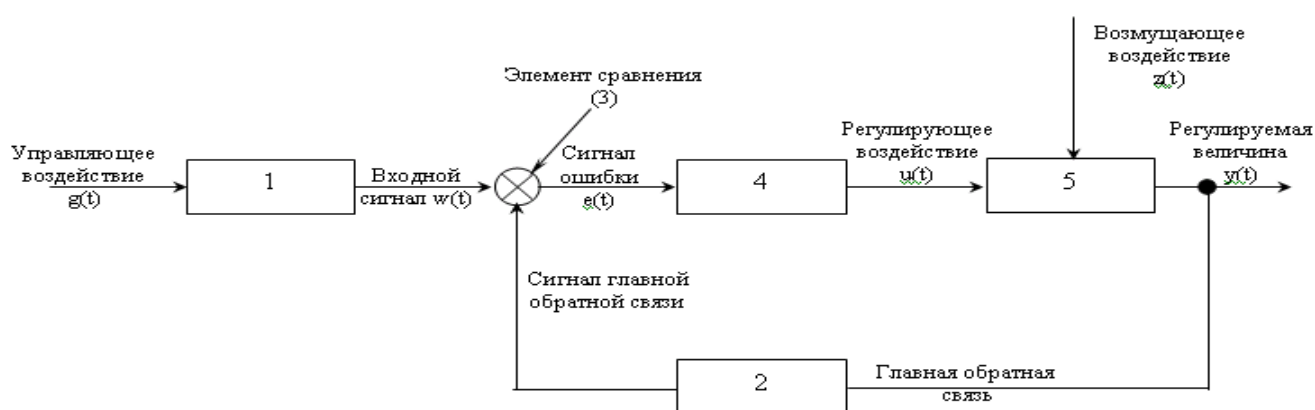


Рисунок 3.93 - Блок-схема САР ТДА

При разработке программного управления САР ТДА была реализована простейшая модель системы автоматического регулирования – так называемая «одноточечная» модель. Основной особенностью этой модели является использование в архитектуре системы САР ТДА

в качестве элемента обратной связи только одного ДАК. Принятие «одноточечной» модели являлось полностью оправданным, так как главной целью работы было доказательство работоспособности САР ТДА, а лишнее усложнение системы являлось нецелесообразным до получения положительных результатов в экспериментах.

Результаты проведенных при ведущей роли автора испытаний образцов САР ТДА с различными массообменными аппаратами в стендовых условиях [161 – 163, 166, 167] демонстрируют работоспособность и эффективность автоматизированного управления ТДА кислорода в ТЖМТ. Перечень испытанных образцов САР ТДА представлен в таблице 3.19.

Таблица 3.19 - Перечень испытанных образцов САР ТДА

№	САР ТДА	Объект испытаний, год	Задача САР ТДА	Критерии оценки САР ТДА	Полученный результат
1	2	3	4	5	6
1	Стенд «ТТ-2М», 2002 г.	Определение динамических параметров САР. Выбор типа регулятора, поддержание заданной уставки	δ^* не более ± 1 мВ	Выбран ПИД-регулятор, $\delta = \pm 1$ мВ	Выбран ПИД-регулятор, $\delta = \pm 1$ мВ
2	Стенд «ТТ-2М», 2003 г.	Испытания макетного образца МА со встроенным насосом и отработка регулирования в неизотермическом режиме работы стенда	δ не более ± 5 мВ	$\delta = \pm 5$ мВ, $C_{[O]} = 1 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-5} \% \text{ мас.}$	$\delta = \pm 3$ мВ, $C_{[O]} = 2 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5} \% \text{ мас.}$ $\delta = \pm 5$ мВ, $C_{[O]} = 1 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$
3	Статическая установка (объем теплоносителя - 3л), 2005 г.	Испытания макетного образца МА в изотермическом режиме, отработка регулирования релейным регулятором	δ не более ± 5 мВ	$\delta = \pm 2$ мВ, $C_{[O]} = (1 \div 3) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$	$\delta = \pm 2$ мВ, $C_{[O]} = (1 \div 3) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$
4	Стенд «ТТ-2М», 2007 г.	Испытания макетного образца МА в неизотермическом режиме, отработка регулирования релейным регулятором, отработка эксплуатации системы с потерей канала обратной связи	δ не более ± 5 мВ	$\delta = \pm 3$ мВ, $C_{[O]} = 1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$	$\delta = \pm 3$ мВ, $C_{[O]} = 1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$

Продолжение таблицы 3.19

1	2	3	4	5	6
5	Стенд «ТТ-2М», 2008 г.	Испытания для поставки САР ТДА на стенд CIRCE (ENEA, Италия)	δ не более ± 5 мВ	$\delta = \pm 3$ мВ, $C_{[O]} = 1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$	$\delta = \pm 3$ мВ, $C_{[O]} = 1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$
6	Стенд «ТТ-2М», 2009 г.	Отработка метода индикации развития коррозионно-эрозионных процессов в неизотермическом контуре	δ не более ± 5 мВ, фиксация включения ИМП**	$\delta = \pm 3$ мВ, резкое изменение производительности при включении ИМП	$\delta = \pm 3$ мВ, резкое изменение производительности при включении ИМП
7	Стенд «ТТ-2М», 2011 г.	Испытания макетного образца МА, исследования работы системы при разных параметрах ПИД-регулятора	δ не более ± 5 мВ	$\delta = \pm 2$ мВ, $C_{[O]} = (1 \div 4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$	$\delta = \pm 2$ мВ, $C_{[O]} = (1 \div 4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$

* δ - отклонение от заданной уставки при регулировании

** ИМП - источник металлических примесей

При использовании САР ТДА кислорода возможно на ранней стадии обнаружить износ поверхностей конструкционных сталей и оборудования, контактирующих с ТЖМТ, без прекращения циркуляции теплоносителя [144, 146, 168, 169].

Диагностика состояния поверхностей контура и оборудования с помощью САР ТДА основывается на контроле скорости потребления кислорода контуром. Интенсивность потребления кислорода контуром связывают с процессами пассивации сталей и окисления металлических примесей в теплоносителе, по которым, в частности, можно судить о появлении и развитии негативных процессов. При устойчивой пассивации сталей в ТЖМТ воздействие теплоносителя на конструкционные стали ограничивается лишь эффектом переноса компонентов сталей через оксидную пленку, что не приводит к заметному изменению потребности контура в растворенном кислороде при его эксплуатации в рабочем диапазоне температур. Потребность контура в кислороде может меняться в случае изменения температурного режима, расхода теплоносителя, повреждения оксидной защитной пленки на сталях (например, из-за вибрационных нагрузок, эрозии и т.д.).

Если при прочих равных условиях (ТДА кислорода, температура и расход теплоносителя) потребность контура в кислороде возрастает, то вероятнее всего это происходит вследствие нарушения целостности защитной пленки на каком-то участке контура и развития коррозионно-

эрозионного и/или вибрационного разрушения конструкционной стали с соответствующим увеличением количества металлических примесей (компонентов стали) в теплоносителе.

На рисунке 3.94 представлен вариант возможной диагностики поверхностей конструкционных сталей и оборудования первого контура ЯЭУ с ТЖМТ или циркуляционного контура исследовательского стенда.

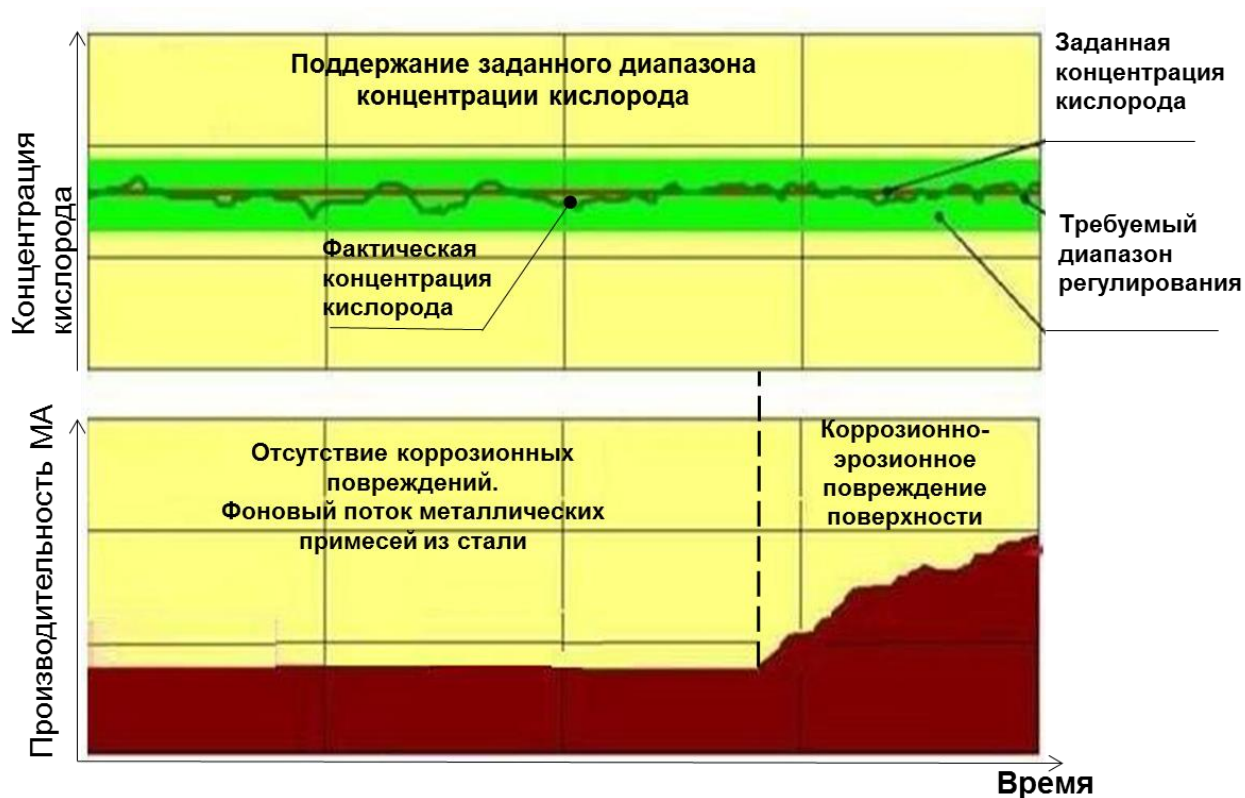


Рисунок 3.94 - Вариант возможной диагностики поверхностей конструкционных сталей и оборудования циркуляционного контура с ТЖМТ

Из рисунка видно, что при поддержании неизменного кислородного режима в ТЖМТ (по показаниям датчика ТДА кислорода) количество растворенного кислорода, потребляемого первым контуром ЯЭУ, меняется в соответствии с изменением режима работы ЯЭУ. В какой-то момент времени количество растворенного кислорода, потребляемого контуром, начинает увеличиваться, хотя режим работы ЯЭУ не изменился. Это может произойти из-за разрушения оксидной защитной пленки на каком-либо участке циркуляционного контура, и после того, как оксидное покрытие будет восстановлено, скорость потребления кислорода вернется на предыдущий уровень. Если количество растворенного кислорода, потребляемого контуром, продолжает расти, можно говорить о развитии в нем процессов коррозии, эрозии и/или вибрационного износа поверхности материалов элементов конструкций и необходимо принимать соответствующие меры. По количеству кислорода, потребленного контуром, оценивается степень износа поверхности конструкционных материалов.

САР ТДА кислорода является важной частью общей системы диагностики теплоносителя ядерного реактора с ТЖМТ, запатентованной с участием автора [170]. Учитывая, что распределение кислорода по контуру циркуляции и температурным зонам зависит от интенсивности поставки кислорода теплоносителем и интенсивности его удаления из теплоносителя за счет реакции окисления компонентов конструкционных сталей, то возможны отклонения распределения кислорода от изоконцентрационного распределения. Этот факт подтверждают экспериментальные данные, представленные в главе 1 и работе [171]. Данное обстоятельство делает методы диагностики одним из важных инструментов надежной и безаварийной эксплуатации реакторов с ТЖМТ.

Выводы по главе 3

1. Отработана технология получения прессованных гранул PbO для заполнения МА.
2. Выполнены исследования свойств гранул оксида свинца после выдержки в жидком свинце (изменение поверхности, прочности и химического состава). В результате исследований установлено:
 - растворение гранул PbO происходит достаточно равномерно до полного срабатывания без сколов и разрушений;
 - значения средних усилий разрушения гранул лежат в диапазоне от 53,9 до 68,5 кгс;
 - при испытаниях на прочность при ударе о твердую поверхность образцы гранул оксида свинца, выдержанные в свинце, оказались более прочными по сравнению с исходными гранулами;
 - не выявлено существенного изменения химического состава гранул оксида свинца.
3. Впервые при ведущем участии автора диссертации разработаны и обоснованы конструкции МА со встроенными и внешними нагревателями, осевыми и газлифтными насосами, дискретной подачей газовой среды, капельного типа для циркуляционных стендов и статических установок с ТЖМТ.
4. Впервые разработана методика расчетно-экспериментального определения производительности массообменных аппаратов с различными побудителями расхода ТЖМТ через МА.
5. С 2000 г. при ведущей роли автора диссертации было разработано 58 массообменных аппаратов, которые испытывались, эксплуатировались и планируются эксплуатироваться на циркуляционных стендах (10 типов МА) и стационарных установках (2 типа МА) в ГНЦ РФ - ФЭИ, ЦНИИ КМ «Прометей», НИКИЭТ, ЦКБМ, ИРМ, НГТУ, НИТИ, ENEA (Италия). Суммарное время работы всех массообменных аппаратов составило более 75000 ч.

6. Результаты испытаний и опытной эксплуатации разработанных массообменных аппаратов показали правильность основных технических решений, заложенных в них. Это дает основание говорить о том, что в настоящее время в ГНЦ РФ - ФЭИ при ведущей роли автора диссертации заложена база научно-технических знаний по созданию МА для любых установок (от малообъемных статических до реакторных установок типа «БРЕСТ-ОД-300», «БР-1200», «СВБР-100», «МАСММ» и др.).

7. Впервые сформулирована концепция и структура автоматизированной системы регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ и выполнены комплексные исследования на неизотермическом циркуляционном контуре с ТЖМТ по отработке автоматизированного поддержания заданного кислородного режима в теплоносителе, используя массообменный аппарат и датчики термодинамической активности кислорода. Экспериментально доказано, что для автоматизированного регулирования содержания кислорода в ТЖМТ в САР ТДА могут быть применены распространенные типы автоматических регуляторов с обратной связью (ПИД-регулятор, двухпозиционный (релейный) регулятор).

8. Предложен способ индикации развития коррозионно-эрозионных процессов в циркуляционных контурах с ТЖМТ с помощью САР ТДА, который основывается на контроле скорости потребления кислорода контуром при эксплуатации.

9. Выполненные исследования и разработки подтверждают возможность реализации автоматизированного контроля и управления ТДА кислорода для поддержания заданного кислородного режима в неизотермическом циркуляционном контуре с ТЖМТ. Уровень разработок позволил перейти к обоснованию методологии создания конструкций массообменных аппаратов для реакторных установок с ТЖМТ нового поколения.

4 РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ МАССООБМЕННОГО АППАРАТА ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ (ТДА) ПРИМЕСИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В СВИНЦОВО-ВИСМУТОВОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ РЕАКТОРНЫХ УСТАНОВОК ГРАЖДАНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

4.1 Исходные технические требования к конструкции и характеристикам МА

Массообменный аппарат является одним из обязательных элементов СТТ РУ [172 – 177]. МА выполняет функцию исполнительного элемента подсистемы, отвечающей за поддержание кислородного режима теплоносителя, и должен обеспечивать увеличение ТДА кислорода в СВТ в режимах эксплуатации РУ.

Массообменный аппарат должен выполнять свои функции с учетом возможных механических, тепловых, химических и прочих воздействий, возникающих в результате исходных событий и их наложений. Он должен быть разработан с учетом всех природных и техногенных условий на площадке размещения РУ.

МА можно отнести к элементам нормальной эксплуатации, важным для безопасности в соответствии с классификацией НП-001-15 «Общие положения обеспечения безопасности атомных станций».

Работа устройства не должна приводить к образованию твердой фазы оксидов теплоносителя в процессе ввода растворенного кислорода. Его конструкция должна исключать возможность неконтролируемого увеличения ТДА кислорода в СВТ (за счет работы МА) выше установленных норм. Для обеспечения поддержания заданного кислородного режима необходимо, чтобы МА позволял достаточно точно управлять скоростью ввода растворенного кислорода в теплоноситель. Должна быть предусмотрена возможность эксплуатации массообменного аппарата в периодическом режиме. Конструкция, компоновка и закрепление МА в составе РУ должны выдерживать внутренние аварийные воздействия. Массообменный аппарат должен выдерживать изменения температуры теплоносителя, характерные для предаварийных режимов, связанных с единичными отказами основного оборудования, срабатыванием аварийной защиты и переходом РУ в режим расхолаживания. Должна быть предусмотрена возможность извлечения МА из РУ для замены после выработки срока службы или выхода из строя.

Устройством, позволяющим учесть вышеуказанные требования, является массообменный аппарат с твердофазным источником кислорода.

Принцип действия массообменного аппарата основан на процессе растворения гранулированного оксида свинца, размещенного в реакционной емкости МА, при его контакте со

свинцово-висмутовым теплоносителем. Растворение оксида свинца приводит к увеличению ТДА кислорода в СВТ. Регулирование потока кислорода из массообменного аппарата в СВТ может осуществляться путем изменения расхода теплоносителя и температурных условий в МА [90].

МА должен быть заполнен гранулированным оксидом свинца, который изготавливается по специальной технологии, разработанной в ГНЦ РФ – ФЭИ под научным руководством автора. Описание технологии изготовления гранулированного PbO приведено в п. 3.2 настоящей диссертации. Гранулы изготавливаются из порошка оксида свинца (II) марки «Ч» или «ЧДА» по ТУ 26-1121-001-08624390-12 [129].

4.2 Выбор типа МА для РУ

Для того чтобы определить какой МА следует разрабатывать для конкретной установки, в первую очередь необходимо выяснить интегральную скорость потребления растворенного кислорода контуром циркуляции свинцово-висмутового теплоносителя. В основу такой оценки могут быть положены методики, описанные в работах [152 - 155, 158, 159].

После того, как определена интегральная скорость потребления кислорода контуром, учитывая прогноз ее изменения во времени, необходимо выбрать потенциальные места для размещения МА в составе РУ.

В случае наличия в установке нескольких циркуляционных петель актуально рассмотреть возможность размещения по одному МА на каждой из них. Это обеспечит равномерный ввод кислорода и позволит точно поддерживать ТДА кислорода в заданных пределах в каждой из петель.

Требование к производительности каждого из МА выбирается из условия [178]:

$$q_{МА} \geq \frac{q_{\text{потр.}}}{n}, \quad (4.1)$$

где: $q_{МА}$ – производительность одного МА по растворенному кислороду, г/ч;

$q_{\text{потр.}}$ – интегральная скорость потребления кислорода циркуляционным контуром, г/ч;

n – планируемое количество массообменных аппаратов.

После определения требования к производительности массообменного аппарата необходимо выполнить оценку необходимого количества оксида свинца в МА, исходя из толщин оксидных пленок, которые могут быть сформированы на поверхностях конструкционных сталей РУ после завершения их пассивации (оксидирования) и скорости выхода железа в СВТ через оксидные пленки.

Исходя из того, какая будет получена величина $q_{МА}$, а также учитывая температуру в зоне размещения МА и ограничения по габаритным размерам его реакционной емкости (элемента массообменного аппарата, содержащего засыпку из гранул оксида свинца), выбираются несколько потенциальных типов МА для дальнейшего анализа.

При выборе типа массообменного аппарата следует также учесть требования по допустимым способам крепления, наличие или отсутствие в потенциальных зонах размещения границы раздела фаз «теплоноситель – защитный газ», наличие перепада давления теплоносителя в зоне размещения МА.

Затем выполняется расчет параметров массообменного аппарата каждого типа, включая оценку запаса кислорода, который может быть размещен в МА.

На основании результатов расчетов делается окончательный выбор типа МА для дальнейшей разработки.

Критериями выбора массообменного аппарата, в дополнение к допустимым возможностям размещения в составе РУ и допустимости использования принципа работы МА, являются:

- достаточность запаса оксида свинца для обеспечения требуемой производительности устройства по растворенному кислороду, в том числе на начальном этапе эксплуатации РУ;
- возможность размещения необходимого запаса оксида свинца для обеспечения требуемого ресурса МА при эксплуатации РУ после окончания пассивации (снижения скорости потребления кислорода контуром до постоянного уровня).

4.3 Оценка требований к производительности МА и запасу кислорода

Исходными данными для оценки скорости потребления кислорода циркуляционным контуром реакторной установки являются:

- набор марок конструкционных сталей, контактирующих с теплоносителем;
- диапазоны температур, в которых находятся каждая из марок конструкционных сталей в процессе эксплуатации;
- площадь поверхности каждой из марок конструкционных сталей, контактирующих с теплоносителем;
- способ подготовки поверхности конструкционных сталей до заполнения контура теплоносителем (имеется ли предварительная защитная оксидная пленка на поверхности стали).

В качестве примера оценки потребления кислорода контуром рассмотрим реакторную установку с объемом СВТ $\sim 30 \text{ м}^3$, в составе которой используются следующие марки конструкционных сталей: ЭП-823, ЭП-302, 12Х18Н10Т.

Рассмотрим случай, в котором стали применяют после формирования предварительной оксидной пленки на их поверхностях со средней толщиной 0,5 мкм. Данное предположение вполне соответствует возможному сценарию предварительного формирования оксидных пленок, т.к. пленки могут формироваться и при разогреве РУ, и в процессе заполнения первого контура свинцово-висмутовым теплоносителем. Поверхности сталей и диапазоны температур их эксплуатации в составе такой РУ приведены в таблице 4.1 [178].

Таблица 4.1 – Исходные данные для оценки скорости потребления (пример)

Марка стали	Поверхность, м^2	Минимальная температура, $^{\circ}\text{C}$	Максимальная температура, $^{\circ}\text{C}$
ЭП-823	750	350	500
ЭП-302	2300	350	500
12Х18Н10Т	1050	340	350

Расчет скорости потребления кислорода выполнен автором с использованием подхода, описанного в работе [179]. Результаты оценки скорости потребления кислорода контуром, выполненные для ТДА кислорода, соответствующей верхней границе базового кислородного режима ($C_{[\text{O}]} = 4 \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$), представлены на рисунке 4.1.

Из результатов оценки следует, что максимальная скорость потребления кислорода первым контуром РУ составит около $4 \text{ г}_{[\text{O}]}/\text{ч}$. Указанная величина может быть использована в качестве оценки требования к суммарной производительности МА. В дальнейшем скорость потребления кислорода снижается и, можно полагать, что заданного требования к суммарной производительности МА будет достаточно для эксплуатации до выработки запаса кислорода в устройстве.

Далее предположим, что установка является четырехпетлевой и вычислим требование к производительности каждого массообменного аппарата (см. формулу (4.1)): $q_{\max} \geq 1 \text{ г}_{[\text{O}]}/\text{ч}$.

Ресурс работы МА значительно зависит от интегральной скорости потребления кислорода первым контуром РУ ($q_{\text{потр}}$). Скорость потребления кислорода контуром уменьшается в процессе эксплуатации и стабилизируется на определенном уровне после окончательной пассивации поверхностей конструкционных сталей. В выполненной автором расчетной оценке после первого года эксплуатации (после 8760 ч) средняя скорость потребления кислорода составит порядка 0,6

г/ч, то есть при дальнейшей эксплуатации производительность каждого из четырех МА должна быть $q_{MA} \geq 0,15 \text{ г[O]}/\text{ч}$.

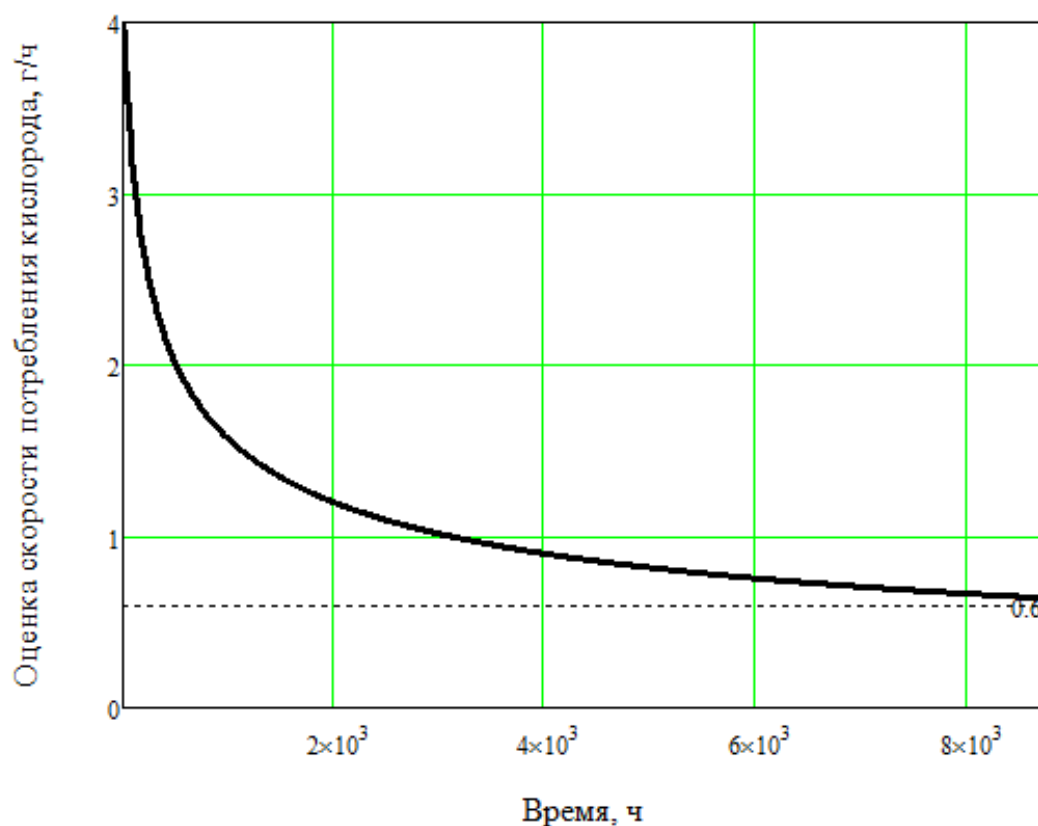


Рисунок 4.1 - Расчетная оценка изменения скорости потребления кислорода первым контуром РУ

Задав требование к ресурсу МА при известной средней скорости потребления кислорода первым контуром РУ, можно оценить требуемый запас оксида свинца по формуле:

$$m_{PbO} = \frac{\mu_{PbO}}{\mu_O} \cdot \tau_{рес} \cdot q_{потр}, \quad (4.2)$$

где: $\tau_{рес}$ - ресурс работы, ч;

μ_O , μ_{PbO} - молярные массы кислорода и оксида свинца, соответственно, г/моль;

m_{PbO} - суммарная загрузка PbO в массообменных аппаратах, г;

$q_{потр}$ - скорость потребления кислорода контуром, г[O]/ч.

Если задать требование к ресурсу не менее 1 года эксплуатации, то получим требование к запасу оксида свинца во всех четырех МА, $m_{PbO_{общ.}} > 73,2 \text{ кг}$.

Таким образом, получим следующий набор требований к МА для четырехпетлевой РУ в предположении размещения МА в каждой из циркуляционных петель:

- максимальная производительность МА (в первый год эксплуатации РУ), $q_{\max} \geq 1 \text{ г[О]}/\text{ч}$;
- производительность МА после первого года эксплуатации РУ, $q_{\text{МА}} \geq 0,15 \text{ г[О]}/\text{ч}$;
- масса запаса оксида свинца в каждом МА, $m_{\text{PbO}} > 18,3 \text{ кг}$.

4.4 Расчет параметров МА для РУ

В реакторных установках с интегральной компоновкой оборудования первого контура, к которым в основном относятся рассматриваемые и разрабатываемые установки с СВТ гражданского назначения (с загрузкой теплоносителя до 30 м^3), возможности размещения технологического оборудования ограничиваются крышкой реакторного блока. Следовательно, для сопоставительного анализа актуально рассматривать конструкции МА погружного типа.

Для выполнения расчетов параметров МА рассмотрим три устройства погружного типа:

- МА с внутренним нагревателем [103];
- МА с дискретной подачей газовой среды [104];
- МА с приводом (перемещаемый) [180].

Принцип действия МА с внутренним нагревателем (рисунок 4.2) основан на создании расхода теплоносителя через засыпку из гранул оксида свинца за счет подогрева теплоносителя. При этом процесс растворения гранул оксида свинца происходит с более высокой интенсивностью, так как повышается температура в реакционной емкости. В рабочем положении МА с внутренним нагревателем должен быть полностью погружен в теплоноситель. При включении нагревателя в результате подогрева свинца-висмута в реакционной емкости через неё устанавливается циркуляция за счет действия сил естественной конвекции. При прохождении теплоносителя через реакционную емкость происходит увеличение ТДА кислорода в теплоносителе в результате растворения оксида свинца. Обогащенный кислородом свинец-висмут, выходящий из реакционной емкости, поступает в циркуляционный контур.

К преимуществам массообменного аппарата с внутренним нагревателем следует отнести:

- успешный опыт эксплуатации МА с данным принципом работы на исследовательских циркуляционных стендах со свинцово-висмутовым теплоносителем;
- возможность размещения МА в «холодной» зоне РУ;
- отсутствие каких-либо движущихся механизмов и устройств.

К особенностям конструкции относятся:

- необходимость теплоизоляции корпуса реакционной емкости;

- необходимо наличие сравнительно малого перепада давления теплоносителя в канале размещения МА, то есть перепада давления, при котором естественной конвекции достаточно для создания расхода теплоносителя через засыпку из оксида свинца.

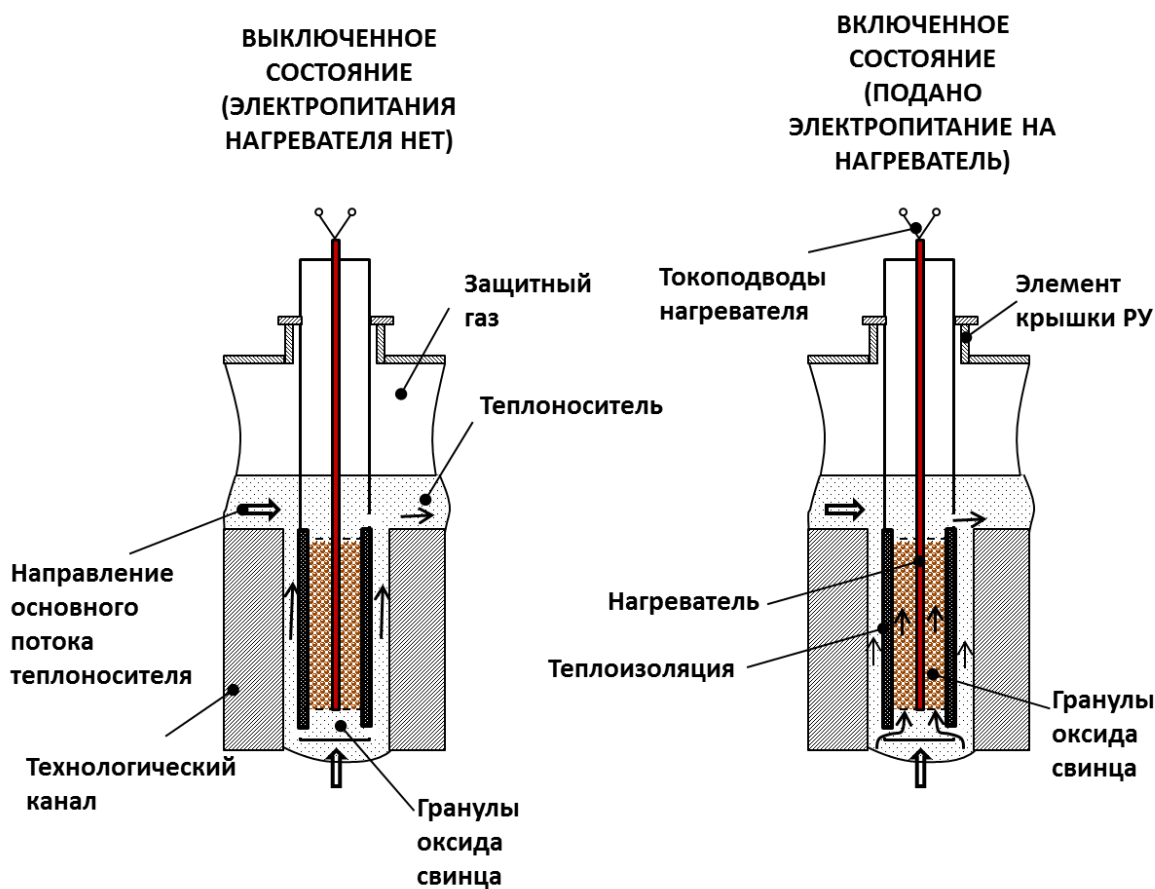


Рисунок 4.2 - Схема размещения МА с нагревателем

Массообменный аппарат с дискретной подачей газовой среды (рисунок 4.3) основан на принципе газового поршня. Один рабочий цикл МА выглядит следующим образом: в газовую трубу с помощью компрессора подается инертный (защитный) газ. Забор газа осуществляется из газовой полости РУ. Газ вытесняет теплоноситель, обогащенный кислородом, из реакционной емкости в основной контур установки, где установлен МА. После подачи порции теплоносителя, обогащенного кислородом из массообменного аппарата, компрессор отключается, и теплоноситель возвращается в реакционную емкость, смешиваясь с остатками окисленного расплава из нижней камеры. Нижняя камера играет роль камеры смешения. Неотъемлемой частью МА с дискретной подачей газовой среды является индивидуальный газовый контур.

К достоинствам массообменного аппарата с дискретной подачей газовой среды можно отнести:

- отсутствие каких-либо изделий, находящихся под уровнем теплоносителя, которые могут выйти из строя (например, нагреватель или насос), что приведет к необходимости их замены, а соответственно, к остановке и разгерметизации установки;
- применение инертного газа в качестве побудителя расхода, что обеспечивает независимость работы МА от расхода теплоносителя в реакторной установке;
- исключение возможности выноса твердой фазы из МА;
- исключение взаимодействия водорода с оксидом свинца при водородной очистке контура;
- возможность достаточно простой оценки массы растворенного кислорода в каждой дозе, поданной в теплоноситель, в режиме эксплуатации (при предварительно определенных характеристиках МА).

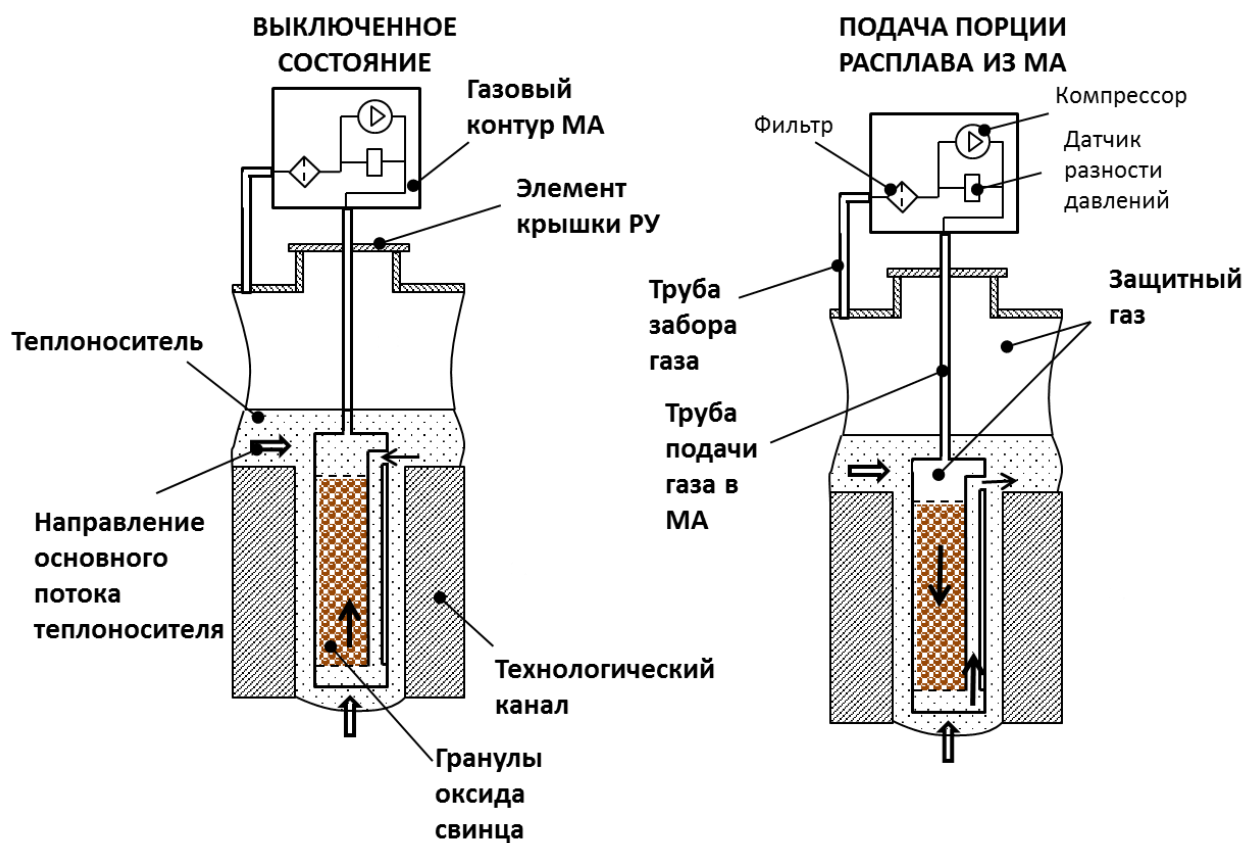


Рисунок 4.3 - Схема размещения МА с дискретной подачей газовой среды

Принцип действия массообменного аппарата с приводом (рисунок 4.4) основан на перемещении МА в технологическом канале с потоком СВТ. Когда такой аппарат поднят, то есть его выходные отверстия находятся над уровнем расплава, расхода теплоносителя через реакционную емкость МА нет. Теплоноситель проходит по кольцевому зазору между массообменным аппаратом и стенкой технологического канала. При погружении МА под уровень расплава расход теплоносителя в кольцевом зазоре перекрывается с помощью

предусмотренных для этой цели колец. Теплоноситель проходит через реакционную емкость массообменного аппарата, обогащаясь кислородом, а далее транспортируется по основному контуру циркуляции установки.

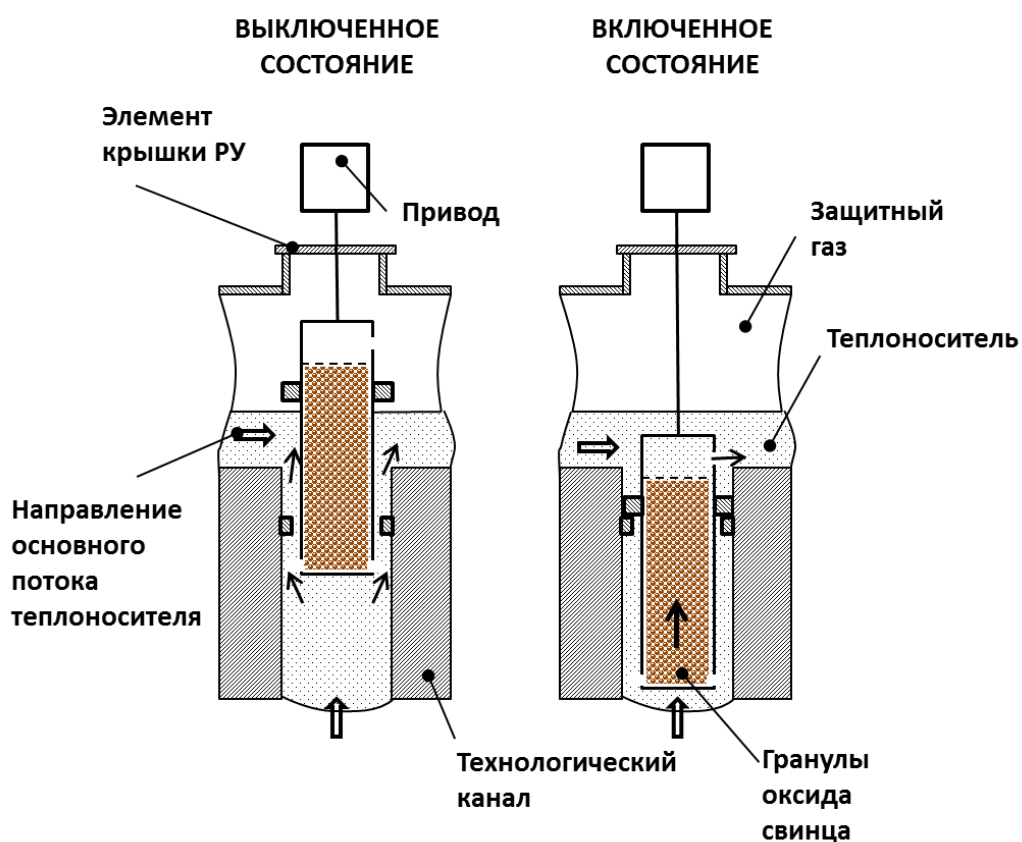


Рисунок 4.4 - Схема размещения массообменного аппарата с приводом (перемещаемый МА)

К преимуществам массообменного аппарата с приводом (перемещаемого МА) можно отнести:

- относительную простоту включения (выключения);
- возможность длительной непрерывной работы в отличие от МА с дискретной подачей газовой среды, работа которого является дискретной;
- отсутствие специальной газовой системы, что упрощает конструкцию аппарата и не накладывает дополнительных требований;
- также, как и у МА с дискретной подачей газовой среды, отсутствие механизмов, находящихся под уровнем расплава, что обеспечит надежность конструкции.

Предположим, что в составе РУ есть возможность разместить массообменный аппарат в технологическом канале с восходящим движением теплоносителя. Основной поток теплоносителя перпендикулярен технологическому каналу.

Оценочные расчеты производительности для каждой из рассматриваемой конструкций МА были выполнены по методике, разработанной при ведущем участии автора и описанной в работе [178].

В расчетах использовались следующие исходные данные:

- внешний диаметр корпуса массообменного аппарата – 75 мм;
- высота слоя засыпки МА (от нижней до верхней решетки) – 1500 мм;
- средний диаметр гранул из оксида свинца – 9 мм;
- температура теплоносителя на входе в массообменный аппарат – 350 °С.

Дополнительные исходные данные:

- диаметр нагревателя – 25 мм, толщина теплоизоляции – 5 мм (для МА с нагревателем);
- диаметр патрубка для входа/выхода теплоносителя – 14 мм (для МА с дискретной подачей газовой среды).

Результаты выполненных автором оценочных расчетов производительности рассматриваемых конструкций МА заданной геометрии приведены в таблице 4.2.

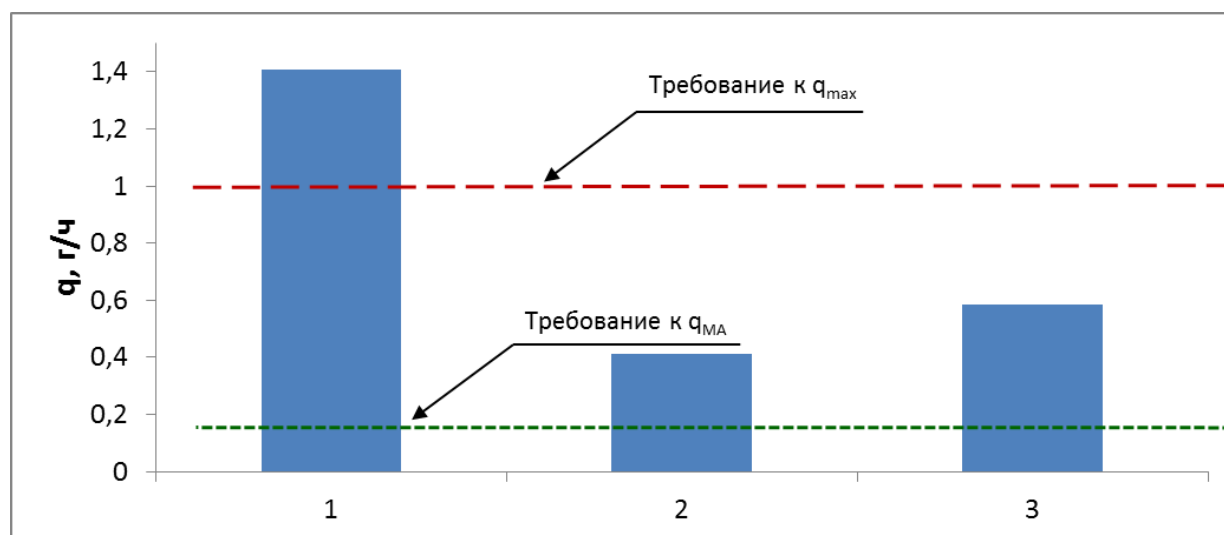
Таблица 4.2 – Результаты расчета производительности МА разных конструкций

Параметр	Значения		
МА с нагревателем			
Режим работы (мощность нагревателя), кВт	1	3	5
Подогрев, °С	57	114	155
Расход теплоносителя, кг/с	0,12	0,18	0,22
Производительность по кислороду, г[О]/ч	0,33	0,82	1,41
МА с дискретной подачей газовой среды			
Режим работы (частота подачи порций), циклов/ч	10	20	30
Время между циклами, мин	6	3	2
Расход теплоносителя, кг/с	0,07	0,14	0,22
Производительность по кислороду, г[О]/ч	0,14	0,27	0,41
МА с приводом (перемещаемый МА)			
Перепад давления теплоносителя, Па	500	1500	2500
Расход теплоносителя, кг/с	0,23	0,38	0,47
Производительность по кислороду, г[О]/ч	0,32	0,48	0,58

Выполненные оценки производительности предложенных конструкций МА следует рассматривать как приближенные. Тем не менее, на основании полученных расчетных оценок можно провести некоторое сравнение количественных характеристик массообменных аппаратов.

По результатам расчетной оценки при одинаковой температуре теплоносителя массообменный аппарат с дискретной подачей газовой среды имеет меньшую производительность в сравнении с другими рассмотренными типами МА, а массообменный аппарат с внутренним нагревателем имеет потенциально большую производительность в сравнении с альтернативными конструкциями (рисунок 4.5).

Из сопоставления полученных значений производительности массообменных аппаратов с результатами оценки требований к МА в первый год эксплуатации и после первого года эксплуатации следует, что только массообменный аппарат с нагревателем удовлетворяет требованиям по максимальной производительности. Остальные массообменные аппараты удовлетворяют требованиям к производительности после первого года эксплуатации МА, т.е. после доформирования защитных оксидных пленок на поверхностях конструкционных сталей и снижения потребления кислорода первым контуром РУ.



- 1 – МА с внутренним нагревателем;
- 2 – МА с дискретной подачей газовой среды;
- 3 – МА с приводом (перемещаемый МА).

Рисунок 4.5 - Сравнение производительности по кислороду массообменных аппаратов разных конструкций

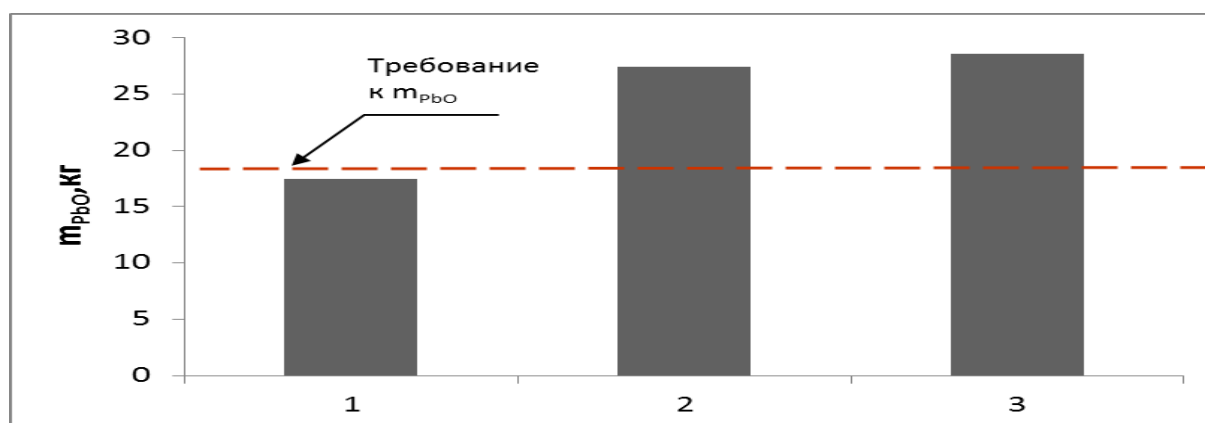
Очевидно, что для начального этапа эксплуатации РУ при выборе конструкции МА следует руководствоваться максимальной производительностью. Однако для дальнейшей эксплуатации массообменного аппарата актуально сопоставить запас оксида свинца в МА для обеспечения требования к ресурсу. Результаты выполненной автором оценки запаса оксида свинца в массообменных аппаратах разных конструкций приведены в таблице 4.3 и на рисунке

4.6. Из результатов оценки видно, что МА с внутренним нагревателем позволяет разместить наименьший запас оксида свинца, которого достаточно для обеспечения ресурса работы 11,41 мес. (0,95 года) при условии постоянной работы со средней производительностью $q_{\text{МА}} = 0,15 \text{ г[О]}/\text{ч}$. Массообменный аппарат с дискретной подачей газовой среды и МА с приводом позволяют разместить запас оксида свинца, который обеспечивает ресурс 1,5 года и 1,56 года, соответственно. В связи с этим является актуальным рассмотрение вопроса об установке на начальном этапе эксплуатации РУ массообменных аппаратов с более высокой максимальной производительностью, которые в дальнейшем можно заменить на устройства с большим запасом оксида свинца и более низкой производительностью, но достаточной для поддержания кислородного режима после снижения скорости потребления кислорода первым контуром РУ.

Следует отметить, что ресурс массообменного аппарата значительно зависит от скорости потребления кислорода, при увеличении средней скорости потребления ресурс МА уменьшается.

Таблица 4.3 – Результаты оценки запаса оксида свинца и ресурса МА

Тип МА	МА с внутренним нагревателем	МА с дискретной подачей газовой среды	МА с приводом (перемещаемый)
Масса оксида свинца в МА, кг	17,42	27,46	28,57
Ресурс (при $q_{\text{МА}} = 0,15 \text{ г[О]}/\text{ч}$), лет	0,95	1,50	1,56



1 – МА с внутренним нагревателем; 2 – МА с дискретной подачей газовой среды; 3 – МА с приводом (перемещаемый).

Рисунок 4.6 - Сравнение запаса оксида свинца в МА разных конструкций

Исходя из результатов выполненных расчетов и описанных выше рассуждений, следует, что для начального этапа эксплуатации РУ со свинцово-висмутовым теплоносителем актуально использовать конструкцию массообменного аппарата с внутренним нагревателем. Данная конструкция МА имеет наибольшую производительность, но меньший запас кислорода по сравнению с другими рассмотренными конструкциями. Производительность массообменного аппарата является в данном случае определяющим параметром для РУ, так как ее должно быть достаточно для поддержания заданного кислородного режима. Запас кислорода не является критическим параметром, поскольку МА является заменяемым оборудованием. Кроме того, возможно увеличение запаса кислорода в массообменном аппарате путем увеличения нижней части устройства. По мере срабатывания (растворения) гранул оксида свинца в рабочей зоне реакционной емкости (в зоне греющей части нагревателя) гранулы из нижней части будут всплывать, так как имеют меньшую плотность по сравнению со свинцом-висмутом, и обеспечивать подпитку рабочей зоны оксидом свинца. Данное решение предложено автором с коллегами и описано в работе [178].

4.5 Экспериментальные исследования параметров МА с внутренним нагревателем

Экспериментальные исследования параметров массообменного аппарата с внутренним нагревателем выполнены с использованием макетного образца МА на неизотермическом циркуляционном стенде «ТТ-2М» с теплоносителем свинец-висмут (АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»).

Корпус макетного образца МА (рисунок 4.7) представлял собой стальную цилиндрическую обечайку диаметром 75 мм и толщиной стенки 3 мм.

В верхней части МА в корпусе были сделаны выходные отверстия диаметром 10 мм в количестве 35 шт. Напротив этих отверстий были сделаны 6 отверстий диаметром 12 мм, чтобы исключить застойную зону над реакционной емкостью.

В нижней части корпуса выполнены входные отверстия в виде щелей шириной не более 2 мм.

Нагреватель был размещен в центральной части реакционной емкости МА. Греющая часть нагревателя располагалась на 40 мм выше верхней решетки реакционной емкости массообменного аппарата. Торцевая часть нагревателя располагалась на уровне щелевых отверстий в нижней части корпуса МА.

Между входными отверстиями (щелями) в корпусе массообменного аппарата и решеткой, удерживающей гранулы оксида свинца от всплытия, введен тепловой экран. В качестве теплоизоляционного материала для выравнивания температурных полей в поперечном сечении МА использовался наноструктурный порошок из оксигидроксида алюминия AlOOH ТУ 213320-

000-46601874-2008, обладающий рекордными теплоизоляционными свойствами ($0,01 - 0,02$ Вт/(м·К) при 130 - 1500 К), технология синтеза которого разработана при ведущей роли автора настоящей диссертации [181 – 183].

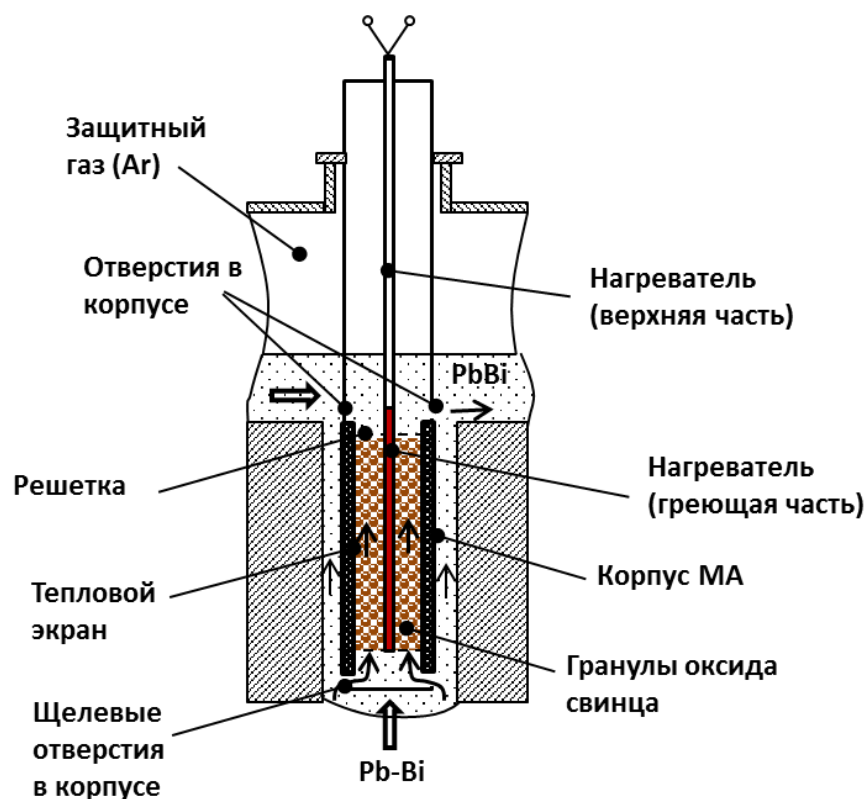


Рисунок 4.7 - Условная схема макетного образца МА с внутренним нагревателем

При поперечном обтекании теплоносителем макетного образца массообменного аппарата без включения внутреннего нагревателя (фоновый режим) при расходе теплоносителя от 0,9 до 1 м³/ч и температуре 380 °С скорость ввода кислорода из МА составляла не более 10^{-2} г_[O]/ч.

При одновременном поступлении теплоносителя снизу в рабочий участок с массообменным аппаратом (расход от 0,1 до 0,2 м³/ч) и сбоку в рабочий участок (расход от 0,9 до 1 м³/ч) фоновый ввод кислорода в контур из МА (без включения его внутреннего нагревателя) также не превышал 10^{-2} г_[O]/ч.

При включении нагревателя на уровень мощности 4 кВт производительность массообменного аппарата составила $(1,3 \pm 0,4)$ г_[O]/ч.

В эксперименте наблюдалась стабильная работа массообменного аппарата при наличии поперечного расхода теплоносителя и расхода СВТ в кольцевом зазоре между корпусом МА и каналом, в котором он размещается. Расход теплоносителя в кольцевом зазоре составлял (10 - 20) % от поперечного расхода СВТ.

Ввиду того, что в циркуляционном стенде «ТТ-2М» имелась возможность обеспечить поперечный расход теплоносителя через рабочий участок стенда не более 1 м³/ч, а в контуре РУ

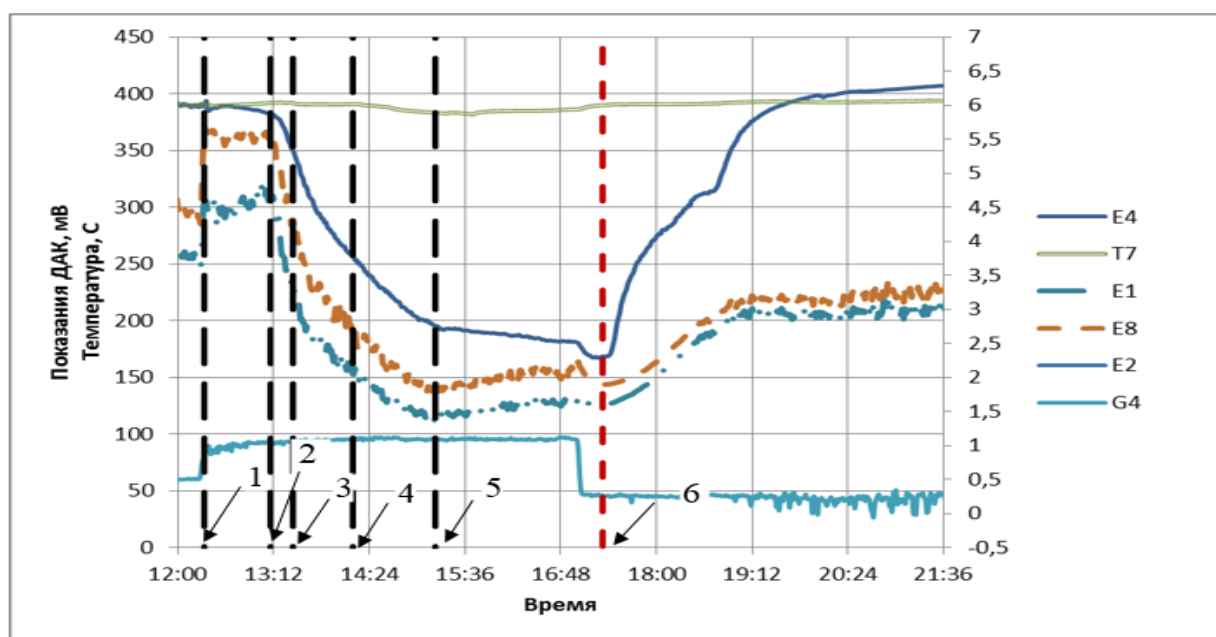
с СВТ возможен большой поперечный расход в зоне размещения массообменного аппарата, производительность МА должна быть уточнена при проведении натурных испытаний данного устройства.

Испытания макетного образца массообменного аппарата с засыпкой РbО массой ~ 20 кг при ведущей роли автора проводились при следующих параметрах:

- боковой расход теплоносителя через рабочий участок, $G_{МА} = 0,9 - 1 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- расход теплоносителя снизу по кольцевому каналу вдоль корпуса МА, $G = (0,1 - 0,2) \text{ м}^3/\text{ч}$;
- температура теплоносителя: $(370 - 380) ^\circ\text{C}$.

После каждого эксперимента для раскисления теплоносителя проводилась водородная очистка путем эжекции аргоно-водородной смеси в СВТ.

Результаты испытаний макетного образца МА с пошаговым подъемом мощности нагревателя с 1,3 кВт до 4 кВт представлены на рисунке 4.8.



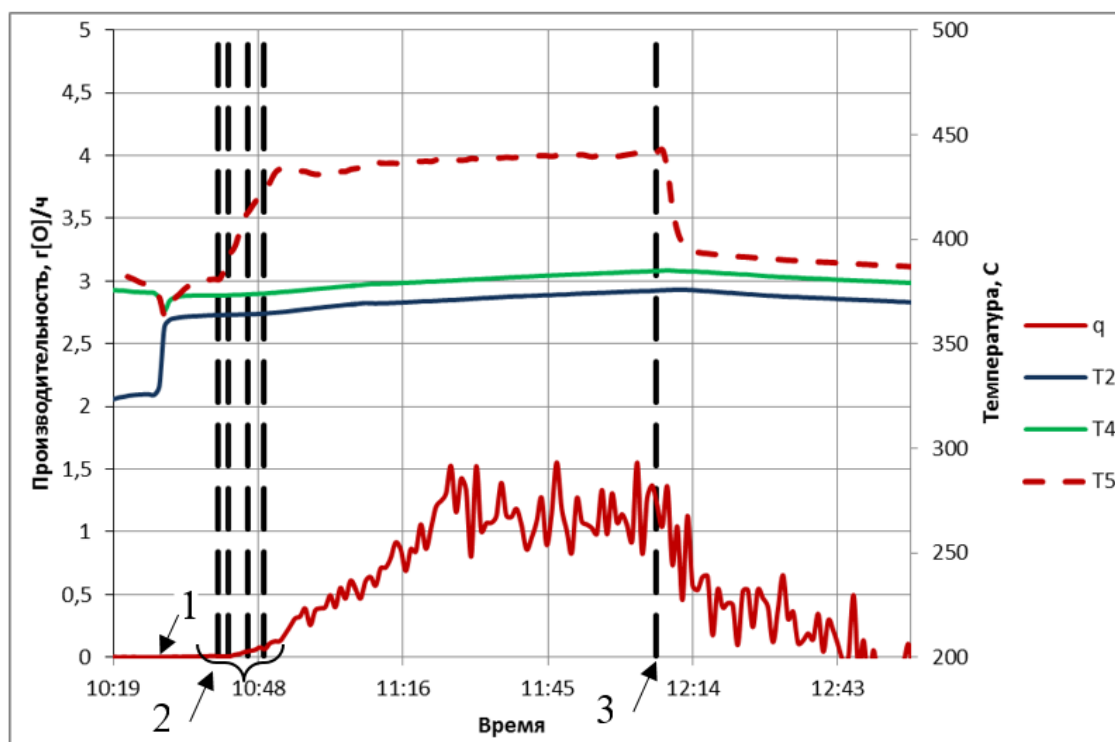
- 1 - установили поперечный расход $(0,9 - 1,0) \text{ м}^3/\text{ч}$; 2 - включили нагреватель МА и установили мощность $P = 1,3 \text{ кВт}$; 3 - установили мощность нагревателя $P = 3,2 \text{ кВт}$; 4 - установили мощность нагревателя $P = 4 \text{ кВт}$; 5 - выключили нагреватель МА; 6 - установили эжекцию аргоно-водородной смеси в теплоноситель.

Рисунок 4.8 - Изменение параметров при экспериментах с макетным образцом МА (стенд «ТТ-2М», эксперимент 04.03.2013)

Датчики, обозначенные на рисунке 4.8 E1, E2, E4 и E8, были размещены разных частях циркуляционного контура стенда «ТТ-2М».

За время эксперимента теплоноситель циркуляционного контура стенда окислился с ЭДС ДАК, расположенного в трубопроводе контура стенда, $E \approx 390$ мВ ($a_{[O]} \approx 1,4 \cdot 10^{-5}$) до ЭДС ДАК $E \approx 190$ мВ ($a_{[O]} \approx 2 \cdot 10^{-2}$), что качественно подтверждает ввод растворенного кислорода из массообменного аппарата, а следовательно, и работоспособность конструкции данного устройства. После выключения нагревателя МА темп окисления теплоносителя значительно снизился, а после организации эжекции аргоно-водородной смеси СВТ раскислился до прежнего уровня ЭДС ДАК.

Результаты определения производительности массообменного аппарата на основании измеренных значений ЭДС датчиков активности кислорода, расположенных на выходе из рабочего участка с МА, а также изменение температур теплоносителя внутри данного устройства и в зоне его расположения представлены на рисунке 4.9.



1 - установили расход через рабочий участок снизу; 2 - последовательно увеличили мощность нагревателя МА с $P = 1,32$ кВт до 4 кВт; 3 - выключили нагреватель

Рисунок 4.9 - Производительность МА и температуры при объеме засыпки из PbO - 100 % (стенд «ТТ-2М», эксперимент 05.03.2013).

Из графиков видно, что при увеличении мощности нагревателя растет температура в засыпке массообменного аппарата (показания термопары T5), а также незначительно подогревается теплоноситель в кольцевом канале (показания термопары T4). Производительность МА при мощности нагревателя $P = 4$ кВт составила $(1,3 \pm 0,4)$ г[O]/ч. После

выключении нагревателя массообменного аппарата наблюдалось снижение производительности последнего, что подтверждает управляемость скоростью ввода кислорода из МА в данных условиях.

На рисунке 4.10 представлены показания ЭДС ДАК, расположенного на выходе из массообменного аппарата при поперечном обтекании теплоносителем МА с расходом (0,9 - 1) м³/ч, расходе по кольцевому зазору (0,1 - 0,2) м³/ч и температуре по контуру (380 - 390 °С) без включения нагревателя МА (фоновый режим). Видно, что в рассматриваемом случае скорость ввода кислорода из массообменного аппарата составляла не более 10⁻² г[О]/ч.

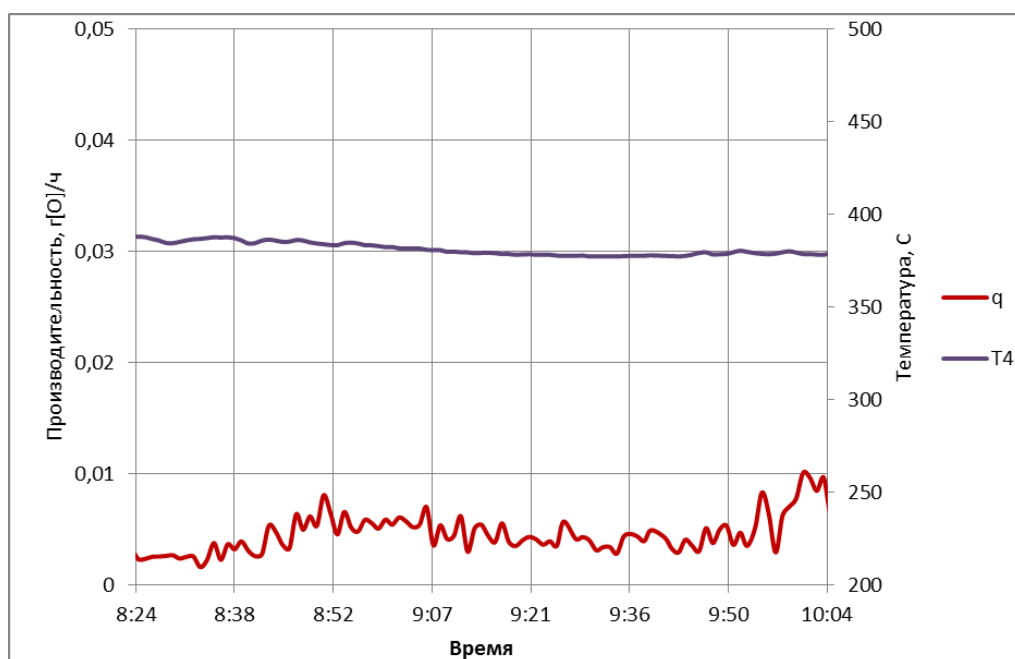


Рисунок 4.10 - Результаты определения фонового режима макетного образца МА (стенд «ТТ-2М», эксперимент 05.03.2013).

В результате проведенных исследований было показано, что макетный образец массообменного аппарата с внутренним нагревателем работоспособен и позволяет обеспечить приемлемую производительность по кислороду (соответствующую расчетным оценкам). На основании выполненных работ можно рекомендовать требование к номинальной мощности нагревателя МА - 4 кВт. При этом номинальная производительность массообменного аппарата составит $(1,3 \pm 0,4)$ г[О]/ч [184].

Массообменные аппараты в РУ с СВТ автором рекомендуется размещать в периферийной буферной емкости реактора. Нижняя часть каждого МА, содержащая засыпку из гранулированного оксида свинца, должна быть погружена под уровень СВТ и размещаться в предусмотренном для него канале.

Выводы по главе 4

1. Разработаны технические требования к МА, включая требования к производительности и запасу кислорода, для РУ с интегральной компоновкой первого контура и объемом свинцово-висмутового теплоносителя в нем до 30 м^3 .

2. Выполнен сравнительный расчетный анализ характеристик массообменных аппаратов погружного типа трех разных конструкций при одинаковых исходных данных (внешний диаметр корпуса; высота слоя засыпки; диаметр гранул; температура теплоносителя на входе) для РУ со свинцово-висмутовым теплоносителем.

3. Впервые был разработан и испытан макетный образец МА с внутренним нагревателем погружного типа для размещения в технологическом канале РУ со свинцово-висмутовым теплоносителем.

4. Получены результаты испытаний макетного образца массообменного аппарата, имеющие практическую значимость для разработки конструкций МА для РУ. Экспериментально доказано, что МА с внутренним нагревателем позволяет вводить в теплоноситель растворенный кислород с производительностью $(1,3 \pm 0,4) \text{ г}_{\text{O}_2}/\text{ч}$ при мощности нагревателя 4 кВт.

5. Экспериментально показано, что возможно обеспечение стабильной работы массообменного аппарата при наличии поперечного расхода теплоносителя и расхода теплоносителя по кольцевому каналу вдоль корпуса МА, составляющего (10 - 20) % от поперечного расхода.

6. В качестве теплоизоляционного материала корпуса массообменного аппарата применен наноструктурный порошок из оксигидроксида алюминия AlOOH , обладающий рекордными теплоизоляционными свойствами ($0,01 - 0,02 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ при 130 - 1500 К).

7. Учитывая имеющуюся неопределенность в данных по скоростям потребления кислорода контуров с СВТ в период эксплуатации, рекомендуется предусмотреть возможность замены массообменного аппарата после выработки запаса оксида свинца или после проведения этапа внутриконтурной пассивации сталей первого контура РУ.

5 РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ СОЗДАНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ МАССООБМЕННОГО АППАРАТА ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ (ТДА) ПРИМЕСИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В СВИНЦОВОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ РЕАКТОРНЫХ УСТАНОВОК МАЛОЙ И СРЕДНЕЙ МОЩНОСТИ

5.1 Типовые технические требования к конструкции и характеристикам МА применительно к РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем

Требования к эксплуатационным характеристикам к РУ малой и средней мощности существенно отличаются от требований, предъявляемых к судовым транспортным ЯЭУ [185] (и даже к РУ «МАСММ»). Не представляется возможным простой перенос результатов разработки средств технологии теплоносителя с транспортных установок на РУ с объемом свинцового теплоносителя до 1000 м³.

На всех стадиях эксплуатации реакторных и исследовательских установок с ТЖМТ необходимы штатные средства, позволяющие поддерживать на заданном уровне и в заданной форме содержание примеси растворенного кислорода в теплоносителе в любых предусмотренных эксплуатационных режимах. Без таких средств работа РУ с рассматриваемыми теплоносителями недопустима [186]. Для обеспечения технологии теплоносителя в РУ должна быть предусмотрена штатная система контроля и поддержания качества свинцового теплоносителя (СКПКСТ), одной из основных функций которой является регулирование растворенного кислорода в теплоносителе для противокоррозионной защиты стали от коррозии [187, 188].

Массообменный аппарат является исполнительным элементом СКПКСТ и предназначен для регулируемого ввода растворенного кислорода в свинцовый теплоноситель [86, 173, 188].

МА должен обеспечивать увеличение ТДА кислорода в свинцовом теплоносителе (СТ) в режимах эксплуатации РУ с целью поддержания данного параметра в заданном диапазоне.

Принцип действия массообменного аппарата должен быть основан на процессе растворения твердофазного оксида свинца, размещенного внутри МА, при его контакте со свинцовым теплоносителем.

Масообменный аппарат является элементом нормальной эксплуатации и по влиянию на безопасность - важным для безопасности.

Конструкция устройства должна исключать возможность неконтролируемого увеличения ТДА кислорода в свинцовом теплоносителе выше установленных норм, за счет работы МА. Узлы соединения массообменного аппарата должны разрабатываться с учетом геометрии и

расположения других систем и элементов РУ. Конструкция МА должна обеспечивать возможность его замены. Конструкция, компоновка и размещение массообменного аппарата должны обеспечивать свободный доступ ко всем его узлам и предусматривать как дистанционное, так и ручное проведение работ с данным устройством.

Массообменный аппарат должен быть заполнен гранулированным оксидом свинца, изготовленным по ТУ 26-1121-001-08624390-12 [129] из порошка оксида свинца (II) марки «Ч» или «ЧДА». 4 МА должны размещаться в «холодной» части неизотермического контура (температура свинца - 420 °С) для исключения образования избыточной твердой фазы оксидов теплоносителя в контуре. МА должен обеспечивать производительность (количество вводимого в теплоноситель растворенного кислорода в единицу времени), достаточную для поддержания «базового» кислородного режима ($C_{[O]} = (1-4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ [189]) при эксплуатации РУ.

Если рассматривать конструкции массообменных аппаратов погружного типа (они были рассмотрены в главе 3), то при равных габаритных размерах МА со встроенным насосом потенциально позволяет обеспечить большую производительность по кислороду. Данное обстоятельство позволяет автору рекомендовать массообменный аппарат со встроенным насосом для использования в составе РУ.

5.2 Выбор типа МА для РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем

Учитывая вероятную компоновку РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем [190], выбор конструкции массообменного аппарата ограничивается устройствами погружного типа.

Из конструкций массообменных аппаратов, рассмотренных в главе 3, для РУ автором с сотрудниками рассматривались:

- МА с внутренними нагревателями погружного типа;
- МА с регулятором типа «Игла»;
- МА с дискретной подачей газовой среды;
- МА со встроенным насосом;
- МА с регулировочным клапаном.

В 2001-2003 г.г. для подобных РУ рассматривались конструкции массообменных аппаратов с внутренними нагревателями. В МА с внутренним нагревателем происходит повышение температуры в реакционной емкости, что достаточно сильно влияет на растворимость кислорода в теплоносителе и скорость растворения оксида свинца [94, 191]. Следовательно, такие массообменные аппараты необходимо располагать в зонах со сравнительно

низкими температурами. При разработке МА с нагревателем требуется обеспечить условия, исключающие кристаллизацию твердой фазы во всех режимах работы устройства. Следует отметить, что максимальная мощность нагревателя, следовательно, максимальная производительность массообменного аппарата ограничена предельными температурами конструкционных материалов нагревателя. Таким образом, температурные режимы работы контура накладывают ограничения на скорость ввода кислорода в теплоноситель из МА.

В 2005 г. в качестве варианта была рассмотрена конструкция массообменного аппарата с пассивной организацией расхода теплоносителя, которая основывается на том, что часть теплоносителя после главного циркуляционного насоса подается в МА через клапан типа «Игла», при этом за счет регулирования проходного сечения при помощи «Иглы» изменяется величина расхода теплоносителя через реакционную емкость аппарата. Одним из основных недостатков данной конструкции является клапан типа «Игла», который является недостаточно надежным, т.к. в случае повреждения «Иглы» (за счет деформации штока, шлаконакопления и др.) будет неполное закрытие проходного сечения, и, в конечном счете, реализуется неуправляемая подача кислорода в контур сверх требуемого количества. Другим недостатком такого массообменного аппарата является то, что обеспечить управление потоком теплоносителя при помощи «Иглы» технически крайне сложно, и регулирование может быть грубым и не обеспечивать поддержание ТДА кислорода в требуемом диапазоне. В указанной конструкции массообменного аппарата отсутствовала реализация так называемого «принципа обратной связи» (возврат 10 – 15 % расхода окисленного СТ от выхода из МА на его вход), необходимого для избежания ожелезнения поверхности гранул PbO в массообменном аппарате неоокисленными металлическими примесями, содержащимися в потоке теплоносителя на входе в МА, в случае раскисления теплоносителя.

Основным преимуществом массообменного аппарата с дискретной подачей газовой среды [104] является отсутствие каких-либо исполнительных механизмов, расположенных под уровнем жидкометаллического теплоносителя. Побудитель расхода газа и средства контроля расположены в газовой системе и могут быть при необходимости отсечены для ремонта или замены без разгерметизации установки в целом. Однако МА данного типа обладают низкой производительностью в сравнении с аппаратами других типов.

Учитывая значительную поверхность конструкционных сталей РУ (до 20 000 м²) [177], для обеспечения заданного кислородного режима требуется массообменный аппарат, способный работать с высокой производительностью по кислороду.

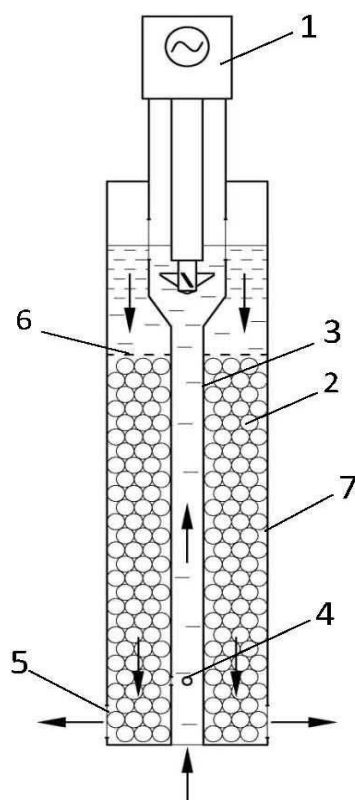
С 2003 г. автором с сотрудниками для РУ малой и средней мощности с свинцовым теплоносителем предлагается в качестве основной конструкции рассматривать массообменный аппарат со встроенным насосом [96]. Выбор типа насоса (осевой, центробежный,

электромагнитный и т.п.) не имеет принципиального значения, а определяется требованиями к напорно-расходным характеристикам и возможностями конструктивного размещения в составе МА. Использование механического насоса с частотным регулятором позволяет обеспечить высокую точность поддержания заданной установки ТДА кислорода, что экспериментально доказано на исследовательских стендах с ТЖМТ (см. главу 3). Выполненные стадии разработки и обоснования конструкции МА со встроенным осевым насосом для РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем описаны в настоящей главе.

Альтернативой использованию массообменного аппарата со встроенным насосом является МА с регулировочным клапаном, в котором можно попытаться использовать часть расхода свинцового теплоносителя с напорного уровня ГЦНА реакторной установки для организации потока СТ через массообменный аппарат, организовав, тем самым вспомогательный тракт циркуляции без использования собственного побудителя расхода МА. В этом случае основной проблемой является создание надежной конструкции регулировочного клапана, который позволит обеспечить плавное изменение расхода теплоносителя и организовать «принцип обратной связи». Конструкция клапана должна быть обоснована расчетными и экспериментальными НИР и ОКР, что выходило за рамки настоящей диссертационной работы.

5.3 Разработка конструкции МА со встроенным насосом

Работа массообменного аппарата со встроенным насосом поясняется рисунком 5.1. При включении насоса МА (1) за счет создаваемого перепада давлений теплоноситель забирается с напорного уровня главного циркуляционного насосного агрегата РУ и поступает по подводящей трубе (3) в верхнюю часть массообменного аппарата. Затем, двигаясь сверху-вниз, проходит через засыпку из гранул оксида свинца (2) и выходит из МА через выходные отверстия (5). При прохождении свинцового теплоносителя через засыпку происходит растворение оксида свинца, и теплоноситель обогащается кислородом. Обогащенный кислородом СТ выходит из массообменного аппарата и, смешиваясь с основным потоком теплоносителя, распространяется по циркуляционному контуру установки. Величина производительности, то есть количество кислорода, поступающего из МА в единицу времени в свинцовый теплоноситель, регулируется путем изменения расхода СТ через устройство [126].



1 - насос, 2 - засыпка из оксида свинца, 3 - подводящая труба, 4 - отверстия в подводящей трубе, 5 - выходные отверстия, 6 - решетка, 7 – корпус

Рисунок 5.1 - Принципиальная схема массообменного аппарата для РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем

В подводящей трубе массообменного аппарата имеются отверстия (4), предназначенные для того, чтобы предварительно, до взаимодействия теплоносителя с оксидом свинца, подокусить теплоноситель с целью исключения возможности образования на поверхности оксида блокирующей пленки из примесей, присутствующих в теплоносителе, значительно замедляющей процесс растворения. Таким образом, конструкция данного МА реализует «принцип обратной связи».

Реакционная емкость массообменного аппарата, содержащая засыпку из гранул оксида свинца, разделена на две части:

- рабочий слой засыпки, размещенный в верхней части реакционной емкости;
- запас оксида свинца, расположенный в исходном состоянии в нижней части РЕ ниже выходных отверстий (на рисунке 5.1 не показан).

При работе массообменного аппарата поток свинцового теплоносителя проходит только через рабочий слой засыпки PbO , расхода СТ через запас оксида свинца нет. Направление движения свинцового теплоносителя через слой засыпки – сверху-вниз, от решеток к выходным

отверстиям. В процессе эксплуатации сначала срабатывается (уменьшается в размерах) рабочий слой засыпки PbO. Поскольку плотность оксида свинца меньше плотности СТ, то по мере срабатывания рабочего слоя засыпки запас PbO, всплывая, будет заполнять освободившееся пространство реакционной емкости. Гранулы PbO, растворенные до размеров меньших ширины перфорации решетки, будут всплывать, оставаясь внутри корпуса МА, то есть сработавшиеся гранулы не попадут в основной поток теплоносителя.

5.3.1 Предварительный расчет количества сфероидов PbO в МА для обеспечения регулирования содержания (ТДА) кислорода в свинцовом теплоносителе РУ малой и средней мощности (в течение 1 кампании)

Предварительную оценку необходимого количества оксида свинца в МА можно сделать исходя из усредненных толщин оксидных покрытий, которые могут быть сформированы на поверхностях конструкционных сталей реакторной установки в конце кампании.

По данным материаловедческих исследований, выполненных в ГНЦ РФ – ФЭИ, на поверхностях стали ЭП-823 при температуре 650 °С за период до 17000 часов при «базовом» кислородном режиме ($C_O = (1 - 4) \cdot 10^{-6}$ % мас.) в свинцовом теплоносителе формируются оксидные пленки толщиной не более 12 мкм [21, 192]. По данным материаловедческих исследований ЦНИИ КМ «Прометей» на стали ЭП-302Ш при температуре 550 °С при кислородном режиме $C_O = (1 - 3) \cdot 10^{-6}$ % мас. за 5000 часов толщина оксидной пленки не превысила 3 мкм. Указанные значения можно рассматривать как предварительные средние значения толщин оксидных пленок на поверхностях сталей и проводить расчетные оценки исходя из них.

Однако для стали ЭП-302 есть данные [19], в соответствии с которыми, за ~ 50000 часов в потоке жидкого свинца при температуре 550 °С и содержании примеси кислорода $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ % мас. на этой стали образуется оксидная пленка толщиной 70 - 80 мкм. В этом случае для создания оксидных пленок может потребоваться значительно большее количество кислорода. Таким образом, МА целесообразно сделать заменяемыми.

Выполнение расчетной оценки количества PbO (для одного и четырех МА), необходимого для обеспечения 1 кампании РУ, сделаем в следующих предположениях:

- защитные оксидные покрытия, в основном, представляют собой магнетит Fe_3O_4 ;
- к концу кампании РУ на поверхностях конструкционных сталей в активной зоне средняя толщина оксидного покрытия составляет 12 мкм (сталь ЭП-823);

- к концу кампании РУ на поверхностях парогенератора (ПГ) (сталь ЭП-302Ш) и других элементов контура (сталь 12Х18Н10Т) средняя толщина оксидного покрытия составляет 3 мкм.

Искомая масса кислорода, необходимая для создания пассивационного покрытия на поверхности той или иной конструкционной стали, находится из соотношения:

$$m_O = \rho_O \cdot S \cdot \delta, \quad (5.1)$$

где: m_O - масса кислорода, необходимая для создания пассивационного покрытия толщиной δ , кг; S - площадь поверхности конструкционной стали, m^2 ; δ - толщина оксидной пленки, мкм; ρ_O - плотность кислорода в оксидной пленке, $кг/(m^2 \cdot мкм)$.

Масса оксида свинца, содержащего необходимый запас кислорода, вычисляется как:

$$m_{PbO} = \frac{\mu_{PbO}}{\mu_O} m_O, \quad (5.2)$$

где: m_O - масса кислорода, содержащегося в засыпке PbO, кг; μ_O , μ_{PbO} - молярная масса кислорода и оксида свинца, соответственно, г/моль.

Требуемый объем реакционной емкости V_{PE} для размещения оксида свинца массой m_{PbO} вычисляется по формуле

$$V_{PE} = \frac{m_{PbO}}{(1-\varepsilon) \cdot \rho_{PbO}}, \quad (5.3)$$

где: m_{PbO} - масса засыпки PbO, кг; ε - объемная пористость засыпки PbO; ρ_{PbO} - плотность оксида свинца, $кг/м^3$.

Примерные площади поверхностей конструкционных материалов из различных сталей, характерные для РУ с объемом свинцового теплоносителя до $1000 м^3$, приведены в таблице 5.1. Результаты вычислений автора представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.1 - Площади поверхностей сталей в 1 контуре РУ (оценка автора)

Марка стали	Поверхность, m^2	Минимальная температура, $^{\circ}C$	Максимальная температура, $^{\circ}C$
ЭП-823	4810,7	420	540
ЭП-302Ш	12945	420	540
ЭП-302Ш	2325	380	420
Сумма	20080,7	-	-

Таблица 5.2 - Результаты оценки количества PbO, необходимого для пассивации конструкционных сталей 1 контура РУ

Параметр	Значение	
Площадь поверхности, м ²	4810,7	15270
Конструкционный материал	ЭП-823	ЭП-302Ш
Возможная толщина пассивационного покрытия на сталях, мкм	12	3
Масса кислорода, необходимая для создания пассивационного покрытия, кг	80,8	64,1
<i>Масса PbO, необходимая для создания пленки, кг</i>	<i>1127,4</i>	<i>894,6</i>
Требуемый объем реакционной емкости МА, л	241,2	191,4

Исходя из значений, приведенных в таблице 5.2, и с учетом размещения четырех массообменных аппаратов в составе РУ в блоках парогенераторов и ГЦНА (предлагается данное расположение [87, 188, 190]) для обеспечения запасом кислорода (с целью создания пассивационных покрытий на сталях) потребуется загрузить в каждый МА не менее ~ 500 кг оксида свинца.

5.3.2 Вариант расчета необходимого количества сфероидов PbO для случая внутриконтурной пассивации элементов активной зоны, материалов корпуса реактора, парогенератора и внутрикорпусных устройств с помощью МА и последующей работы этого устройства в составе РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем (в течение одной кампании)

Рассмотрим вариант внутриконтурной пассивации элементов активной зоны, материалов корпуса реактора, парогенератора и внутрикорпусных устройств с помощью МА.

Выполним оценку для создания защитной оксидной пленки толщиной порядка 1 мкм на всех поверхностях конструкционных сталей 1 контура РУ по методике, описанной выше в разделе 5.3.1. Эта оценка важна, с точки зрения понимания: какая именно доля из общего запаса оксида свинца в четырех МА пойдет на создание первого слоя оксидной пленки для противокоррозионной защиты поверхностей конструкционных сталей в 1 контуре РУ на этапе пусконаладочных работ до энергопуска установки. Результаты расчетной оценки автора приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - Результаты оценки количества PbO для формирования оксидной пленки толщиной 1 мкм на поверхности конструкционных сталей 1 контура РУ

<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>	
Площадь поверхности, м ²	4810,7	15270
Конструкционный материал	ЭП-823	ЭП-302Ш
Толщина пассивационного покрытия (оксидной пленки) на сталях, мкм	1	1
Масса кислорода, необходимая для создания оксидной пленки, кг	6,7	21,4
<i>Масса PbO, необходимая для создания оксидной пленки, кг</i>	93,9	298,2

Исходя из полученной оценки следует, что для формирования оксидной пленки толщиной 1 мкм на поверхностях конструкционных сталей 1 контура РУ потребуется ~ 400 кг оксида свинца, содержащего ~ 28 кг кислорода.

5.3.3 Определение количества и геометрических характеристик МА со встроенным насосом исходя из расчета по п.5.3.1 и возможных мест размещения устройства (устройств) в составе РУ

Для выполнения установленных требований к массообменному аппарату наиболее подходящими местами для размещения МА являются блоки парогенераторов-ГЦНА. Целесообразно разместить по одному МА в каждой из 4 блоков ПГ-ГЦНА [87].

Предлагаемая схема размещения МА в РУ приведена на рисунке 5.2.

Исходя из требуемой производительности, следует вести разработку массообменного аппарата, включая выбор типа и конструкции побудителя расхода теплоносителя через засыпку из гранул оксида свинца.

Исходя из выбранных мест размещения массообменных аппаратов целесообразно оценить общее количество оксида свинца, которое возможно разместить в МА.

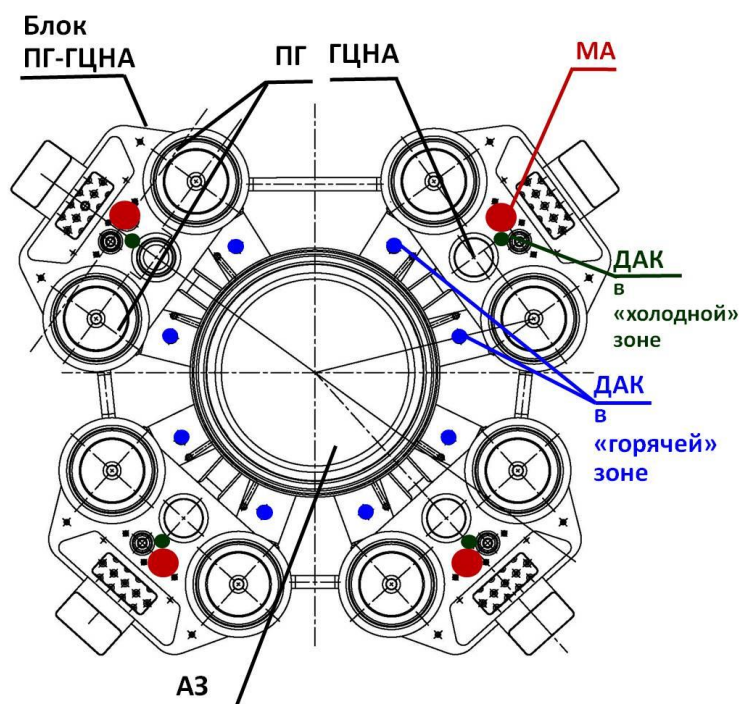


Рисунок 5.2 - Схема размещения МА в блоке ПГ-ГЦНА [87]

В расчетах использовались следующие исходные данные: внутренний диаметр МА - 496 мм; диаметр подводящей трубы - 74 мм; высота емкости для размещения засыпки PbO - 3520 мм. Результаты приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Результаты вычислений массы оксида свинца, содержащегося в МА

Объем емкости МА ($V_{МА}$), л	Масса оксида свинца (m_{PbO}), кг	Масса кислорода (m_O), кг	Общая масса оксида свинца (в 4 МА), кг	Общий запас кислорода (в 4 МА), кг
660	3000	210	12 000	840

Из выполненных оценок следует, что в четырех МА может быть размещена масса оксида свинца, значительно превышающая запас, необходимый как для проведения пассивации поверхностей конструкционных сталей, так и для обеспечения регулирования ТДА кислорода в теплоносителе в процессе эксплуатации (см. раздел 5.3.2). Однако следует учитывать, что на начальном этапе эксплуатации РУ можно ожидать значительного потребления растворенного кислорода первым контуром (режим пассивации сталей), поэтому для поддержания заданного кислородного режима необходимо обеспечить высокую производительность МА. На основании предварительных оценок интенсивности потребления кислорода первым контуром, выполненных автором с использованием расчетной методики [179] и данных [193, 194], для

обеспечения «базового» кислородного режима $C_O = (1 - 4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ в свинцовом теплоносителе и поверхностях конструкционных сталей первого контура $PY \sim 20\,000 \text{ м}^2$ массообменные аппараты должны обеспечить производительность по кислороду не менее $175 \text{ г}_{[O]}/\text{ч}$, т.е. производительность каждого МА должна составлять не менее $44 \text{ г}_{[O]}/\text{ч}$.

5.3.4 Расчетный анализ физико-химических параметров МА со встроенным насосом

Исходные данные

Исходные данные для выполнения расчета приведены в таблице 5.5.

Расчетное распределение концентрации кислорода в массообменном аппарате в виде зависимостей $\lg(C_{[O]}, \% \text{ мас.})$ от высоты слоя представлено на рисунке 5.3. В расчетах автором рассматривался рабочий слой засыпки PbO высотой 1 м, принятый в конструкции массообменного аппарата. Расчеты были выполнены для разных расходов свинцового теплоносителя в диапазоне от 1 до $9 \text{ м}^3/\text{ч}$ при рабочей температуре МА - 420°C . Теплофизические свойства свинца были приняты в соответствии с [195]. Данные по растворимости кислорода в свинце и скорости растворения оксида свинца в свинцовом теплоносителе приведены в главе 2 настоящей диссертации.

Таблица 5.5 - Исходные данные для расчета массообменного аппарата со встроенным насосом

Наименование параметра	Значение/зависимость	Единицы измерения
1	2	3
<i>Геометрические параметры:</i>		
Внутренний диаметр корпуса	420	мм
Высота рабочего слоя засыпки	1000	мм
Внешний диаметр подводящей трубы	74	мм
Объемная пористость засыпки (ε)	0,4	-
Диаметр гранул (сфероидов) PbO ($d_{сф}$)	10	мм
<i>Свойства свинцового теплоносителя и засыпки</i>		
Плотность	$11072 - 1,2 \cdot t (^{\circ}\text{C})$	$\text{кг}/\text{м}^3$
Теплоемкость	147,3	$\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$
Кинематическая вязкость	$(15,87 \cdot 10^3 / T(\text{K}) - 2,65) \cdot 10^{-8}$	$\text{м}^2/\text{с}$
Теплопроводность	$15,8 + 108 \cdot 10^{-4} \cdot (T(\text{K}) - 600,4)$	$\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$
Растворимость кислорода в свинце (C_s)	$10^{(3,438 - 5240/T(\text{K}))}$	% мас.

Продолжение таблицы 5.5

1	2	3
Коэффициент диффузии кислорода (D)	$6,6 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-16158/R \cdot T(K))$, где R – универсальная газовая постоянная	$\text{м}^2/\text{с}$
Температура теплоносителя	420	$^{\circ}\text{C}$
Расход ТЖМТ через засыпку	5,5	$\text{м}^3/\text{ч}$
Число Шервуда (Sh) (для растворения PbO в свинце)	$8,7 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Re}^{1,42} \cdot \text{Sc}^{0,83}$,	
Удельная поверхность растворения (A)	$(6/d) \cdot (1-\varepsilon)$, где d - средний диаметр гранул (сфероидов) засыпки	$1/\text{м}$
Концентрация кислорода в теплоносителе на входе в МА	$1 \cdot 10^{-6}$	% мас.

Из представленных результатов видно, что при прохождении слоя засыпки оксида свинца высотой 1 м теплоноситель значительно обогащается кислородом. В рассматриваемом диапазоне расходов теплоносителя на выходе из массообменного аппарата практически достигается концентрация, соответствующая предельной растворимости кислорода в расплаве свинца при 420°C . Следовательно, высоты слоя засыпки 1 м достаточно для обеспечения эффективной работы МА в рассмотренном диапазоне расходов теплоносителя.

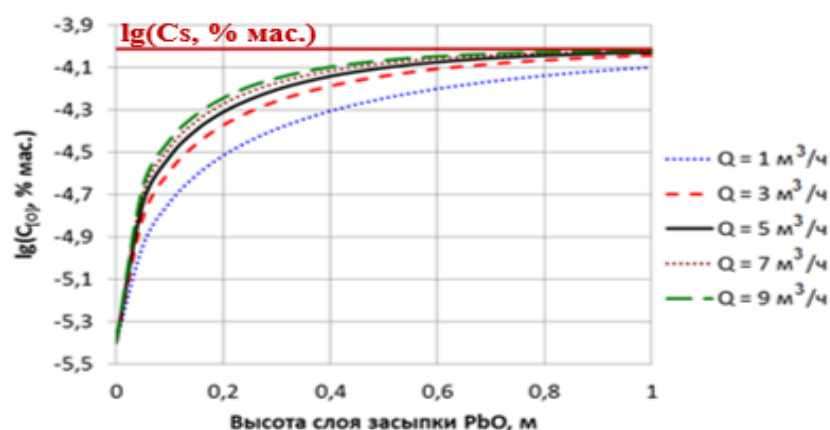


Рисунок 5.3 - Изменение концентрации кислорода по высоте слоя засыпки PbO в МА при температуре 420°C и различных расходах свинцового теплоносителя

Как уже говорилось в главе 4, важнейшим параметром, влияющим на производительность МА, является концентрация растворенного кислорода на выходе из аппарата, которая определяется исходя из скорости насыщения теплоносителя кислородом при его движении через засыпку оксида свинца. Концентрация кислорода на выходе из массообменного аппарата зависит

от скорости теплоносителя через засыпку оксида свинца, температуры, кинетических характеристик процесса растворения PbO и конструкции реакционной емкости МА.

В результате выполненных расчетов автором были получены зависимости производительности массообменного аппарата по растворенному кислороду от расхода теплоносителя через реакционную емкость при разных температурах (рисунок 5.4), возможных в зонах размещения МА: 380, 400 и 420 °С. Из выполненных расчетов следует, что при выбранной высоте реакционной емкости массообменного аппарата ($H = 1$ м) производительность при расходе теплоносителя 9 м³/ч и температуре 420 °С может достигать $q_{[O]} \approx 97$ г/ч. При этом следует отметить, что при снижении температуры теплоносителя на 9,5 % (до 380 °С) и том же расходе теплоносителя производительность МА может снизиться в 2,8 раза (до 34,6 г/ч).

Полученные данные позволяют оценить возможности конструкции массообменного аппарата по скорости ввода растворенного кислорода в теплоноситель.

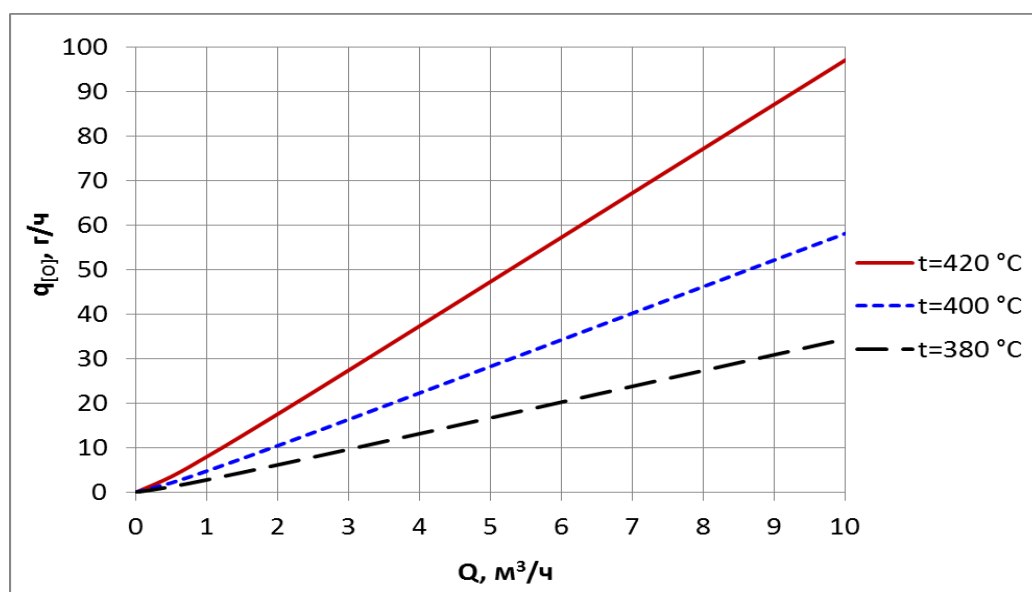


Рисунок 5.4 - Расчетная производительность МА в зависимости от расхода теплоносителя через реакционную емкость при температурах: 380 °С; 400 °С; 420 °С

5.3.5 Расчетная оценка скорости коррозии корпуса МА

Основным конструкционным материалом элементов массообменного аппарата является сталь марки ЭП-302Ш. Конструкционные материалы МА находятся в условиях, отличающихся от условий работы конструкционных сталей остального контура РУ. В массообменном аппарате наличие засыпки оксида свинца обеспечивает концентрацию растворенного кислорода на уровне насыщения (предельной растворимости кислорода) в отличие от сталей контура, для которых

рассматривается базовый кислородный режим $C_O = (1-4) \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ Таким образом, элементы конструкции МА будут в процессе эксплуатации контактировать с теплоносителем с повышенным содержанием кислорода. Выполненные автором расчетные оценки коррозии стали в условиях работы массообменного аппарата РУ (при температуре 420 °С, в предельно насыщенном кислородом теплоносителе) приведены ниже.

Параметрами, определяющими срок службы конструкционного элемента, являются толщина стенок металлоконструкций и время проникновения коррозии на максимально допустимую глубину под воздействием коррозионной среды [196].

Максимальное коррозионное утонение стенки конструкционного элемента соответствует расчетной глубине проникновения коррозии. Глубина проникновения коррозии связана со скоростью коррозии следующей зависимостью:

$$П = \frac{\tau \cdot 10^{-3} \cdot K}{\gamma}, \quad (5.4)$$

где: П - глубина проникновения коррозии, мм; К - скорость коррозии, г/(м²·ч); τ - продолжительность экспозиции, ч; γ - плотность стали, принимаемая 7,8 г/см³.

Удельная масса оксидной пленки рассчитывается по формуле:

$$m_{ок} = \Delta_{ок} \cdot \gamma_{ок}, \quad (5.5)$$

где: m_{ок} - удельная масса оксидной пленки, г/см²; Δ_{ок} - толщина оксидной пленки, см; γ_{ок} - плотность магнетита (Fe₃O₄), принимаемая равной 5,2 г/см³.

В соответствии с реакцией



проводится расчет убыли массы стали на единицу поверхности (Δm_{Fe}, г/см²):

$$m_{Fe} = \frac{3 \cdot \mu_{Fe}}{\mu_{Fe_3O_4}} \cdot m_{ок}, \quad (5.7)$$

где: μ_{Fe} – молярная масса железа, г/моль; μ_{Fe₃O₄} - молярная масса магнетита, г/моль.

Скорость общей коррозии рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{3 \cdot \mu_{Fe}}{\mu_{Fe_3O_4}} \cdot \frac{m_{ок}}{\tau}, \quad (5.8)$$

где: К - скорость общей коррозии, г/(м²·ч); τ - продолжительность экспозиции, ч.

В результате исследований по окислению стали ЭП-302Ш было получено, что в предельно насыщенном кислородом жидком свинце при температуре 420 °С за 1000 часов толщина оксидной пленки не превысила 1 мкм. Исходя из данной толщины оксидной пленки, скорость общей коррозии элементов стали ЭП-302Ш в МА, рассчитанная по представленным выше

зависимостям, составит 3,8 ($\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$). При этом скорость коррозионного утонения стали согласно зависимости (5.4) составит 4,2 мкм/год.

Из результатов вычислений следует, что прибавка на сплошную коррозию к расчетным толщинам стенок, находящихся в контакте с предельно насыщенным кислородом свинцом при температуре 420 °С, может быть принята за срок эксплуатации РУ 250 000 часов равной 0,13 мм.

Таким образом, есть все основания принять назначенный ресурс невыемных конструктивных элементов МА РУ равным 30 годам.

5.3.6 Оценка ресурса работы МА

Исходя из результатов расчетной оценки интенсивности потребления кислорода первым контуром РУ [193], следует, что в процессе эксплуатации такой реакторной установки суммарно может потребоваться 800 – 900 кг растворенного кислорода (толщина оксидных пленок от 1 до 100 мкм), что соответствует массе оксида свинца 11 – 12 тонн. Следует учитывать, что в упомянутой работе была выполнена консервативная (максимальная) оценка, учитывались разные данные по скоростям окисления сталей и разные температурные зоны на поверхностях сталей РУ.

Из выполненных расчетов также следует, что скорость потребления кислорода 1 контуром реакторной установки (при поддержании заданного кислородного режима свинцового теплоносителя) снижается за первый год эксплуатации РУ от ~ 175 до ~ 28 $\text{г}_{\text{O}_2}/\text{ч}$ (рисунок 5.5).

Использование в составе РУ 4 однотипных массообменных аппаратов с суммарной загрузкой гранулированного оксида свинца - 12 000 кг соответствует запасу в них ~ 840 кг кислорода (см. раздел 5.3.3).

Автором была проведена оценка возможных ресурсов работы МА в период эксплуатации РУ (после пассивации поверхностей) для диапазона скоростей потребления кислорода первым контуром 10 - 100 $\text{г}_{\text{O}_2}/\text{ч}$.

Результаты расчетной оценки ресурса работы представлены на рисунке 5.6.

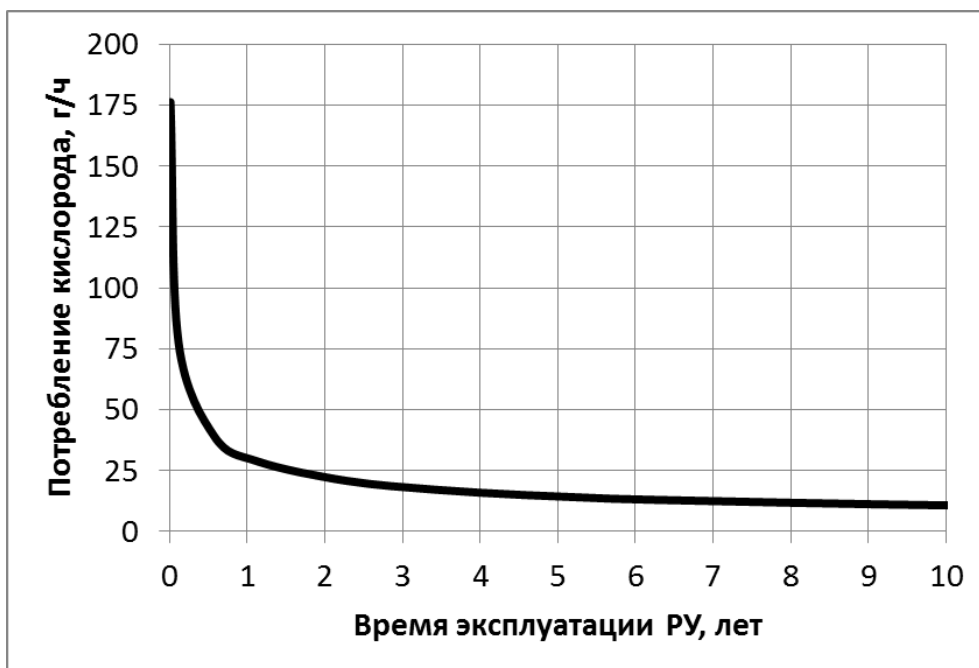


Рисунок 5.5 - Расчетные значения интегральных потоков кислорода в зависимости от продолжительности эксплуатации РУ

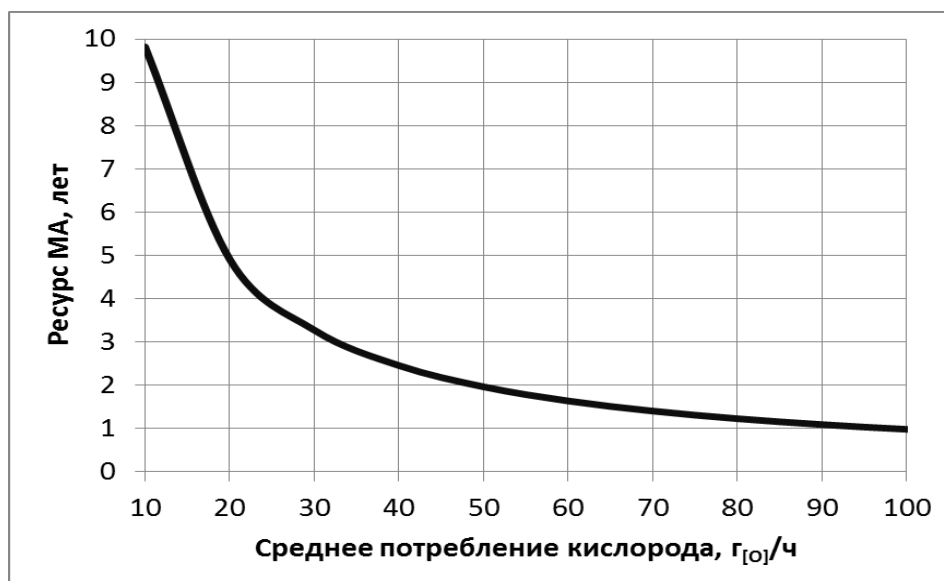


Рисунок 5.6 - Результаты расчетной оценки ресурса 4 МА при эксплуатации РУ в зависимости от скорости потребления кислорода контуром

Из выполненных расчетных оценок следует, что при непрерывной работе 4 массообменных аппаратов с суммарной производительностью равной скорости потребления кислорода контуром засыпка PbO в количестве 12 000 кг израсходуется:

- при $q_{\text{потр.}} \approx 20 \text{ г[О]/ч}$ за 5 лет;

- при $q_{\text{потр.}} \approx 50 \text{ г[О]}/\text{ч}$ за 2 года;
- при $q_{\text{потр.}} \approx 100 \text{ г[О]}/\text{ч}$ за 1 год.

Учитывая имеющуюся неопределенность в данных по скоростям потребления кислорода первым контуром РУ в период его эксплуатации, подтверждается актуальность обеспечения возможности замены всех МА после выработки запаса оксида свинца.

5.4 Альтернативная конструкция МА

В качестве одного из альтернативных вариантов конструкции массообменного аппарата можно рассматривать конструкцию, которая не требует использования насоса в МА, а именно, МА с регулировочным клапаном [87, 190, 197]. В этом случае для создания потока СТ через массообменный аппарат организуется вспомогательный тракт циркуляции, т.е. МА размещается на байпасе ГЦНА, при этом часть расхода теплоносителя с напорного уровня ГЦНА пускается через МА. Таким образом, массообменному аппарату не требуется собственный побудитель расхода. Регулирование потока СТ через массообменный аппарат может осуществляться с помощью регулировочного клапана с приводом. Принцип работы МА данного типа тот же, что и описан выше. В отличие от массообменного аппарата со встроенным насосом средством организации необходимого расхода СТ через МА и его прекращения является клапан.

Однако при разработке данной конструкции следует учитывать, что необходимо разработать такую конструкцию регулировочного клапана с приводом, которая обеспечит надежное перекрытие потока теплоносителя через засыпку, приемлемый диапазон управления расходом теплоносителя, а также эта конструкция должна быть обоснована расчетными и экспериментальными НИР и ОКР.

Кроме того, в такой конструкции МА должны быть приняты решения, обеспечивающие:

- исключение выноса сработавшихся гранул оксида свинца из корпуса массообменного аппарата в контур циркуляции теплоносителя;
- организацию «обратной связи» для исключения образования на поверхности оксида свинца соединений на основе оксидов металлических примесей, которые могут значительно снизить скорость растворения оксида.

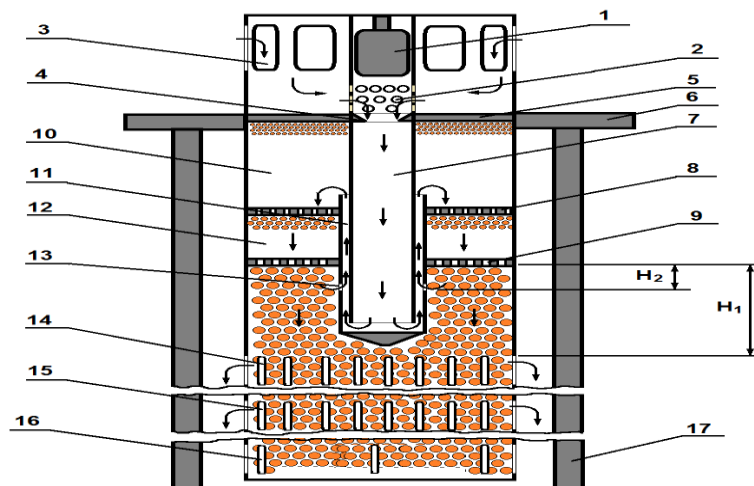
Один из возможных вариантов схемно-конструктивного решения МА с регулировочным клапаном представлен на рисунке 5.7.

В представленном варианте центральную трубу следует заглушить с нижнего торца и выполнить из двух труб: внутренней и наружной. Движение теплоносителя поясняется рисунком 5.7. Должен быть обеспечен проход теплоносителя в пространстве между внутренней и наружной трубами. В наружной трубе должны быть сделаны отверстия (поз. 3) на расстоянии H_2 от нижней

калибровочной решетки (высота H_2 должна быть определена по результатам гидравлического расчета). Данная конструкция центральной трубы может обеспечить «обратную связь».

Пространство между верхней калибровочной решеткой и разделительным фланцем будет играть роль емкости сбора сработавшихся гранул оксида свинца.

Геометрические размеры массообменного аппарата можно использовать такие же, как и в случае МА со встроенным насосом. Таким образом, запас кислорода в массообменном аппарате не изменится.



1 - запорная заглушка клапана (показана в положении «клапан полностью открыт»);

2 - отверстия регулируемого поступления Pb в клапан; 3 - окна входа Pb в МА; 4 - проходная втулка клапана типа «шар по конусу»; 5 - разделительный фланец; 6 - верхняя промежуточная плита;

7 - центральная труба подачи Pb в РЕ МА; 8 - верхняя калибровочная решетка; 9 - нижняя калибровочная решетка; 10 - емкость сбора сработавшихся гранул PbO; 11 - подъемная труба подачи Pb в РЕ МА; 12 - емкость дорастворения гранул PbO; 13 - отверстия «обратной связи»; 14 - щели выхода Pb из РЕ МА; 15 - дополнительные щели выхода Pb из МА; 16 - щели слива Pb из МА при его извлечении из РУ; 17 - выгородка МА.

H_1 - Высота реакционной емкости (не менее 1000 мм); H_2 - высота от нижней калибровочной решетки до отверстий «обратной связи».

Рисунок 5.7 - Вариант схемно-конструктивного решения МА с регулировочным клапаном

5.5 Испытание макетного образца МА для РУ малой и средней мощности со свинцовым теплоносителем в составе системы автоматизированного регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ. Экспериментальная оценка производительности МА

5.5.1 Методика испытаний

Описание макетного образца МА

Макетный образец массообменного аппарата со встроенным насосом, проходивший испытания в составе автоматизированной системы управления, состоит из следующих основных элементов (рисунок 5.8):

- реакционной емкости (1), внутри которой размещается твердофазное средство окисления (2) - гранулированный оксид свинца;
- подводящей трубы (3), предназначенной для подвода теплоносителя к крыльчатке насоса;
- патрубка (4) для выхода теплоносителя из МА;
- насоса (5), размещенного над реакционной емкостью.

Крыльчатка насоса (6) располагается под уровнем теплоносителя внутри подводящей трубы (3) над реакционной емкостью.

В конструкции двигателя макетного образца массообменного аппарата предусмотрены штуцеры (10) для организации водяного охлаждения.

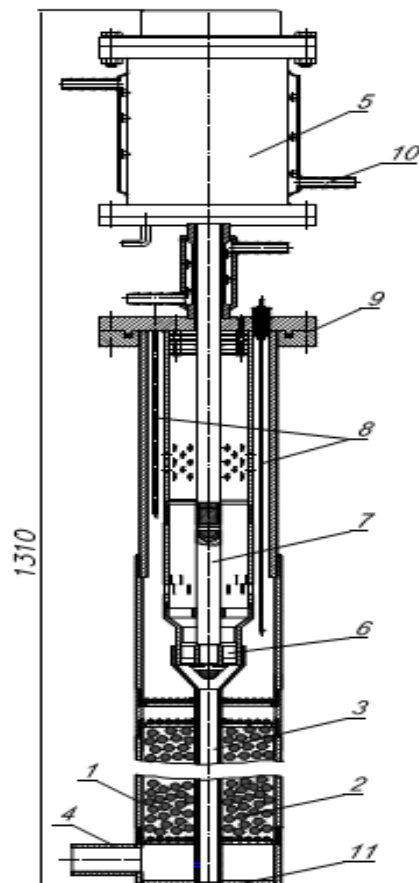
Реакционная емкость МА включает (рисунок 5.9): корпус (1), днище (3), нижнюю и верхнюю решетки (2, 3), засыпку из гранулированного оксида свинца (5), подводящую трубу (6).

В реакционной емкости засыпка размещена между щелевидными решетками. Выбор щелевидных решеток обусловлен тем, что выполнение перфорации в виде круглых отверстий является неэффективным. Это связано с тем, что, как показали эксперименты, гранулы оксида свинца, имеющие форму сфероидов, вверху реакционной емкости срабатываются через какое-то время до размеров, соизмеримых с размером отверстий решетки. Всплывая, гранулы перекрывают отверстия, что может привести к полному прекращению расхода через реакционную емкость МА.

Верхняя камера, образованная частью корпуса, верхней и дополнительной решетками (3, 4), является дополнительной реакционной емкостью, где срабатываются остатки гранул оксида свинца размером $d \leq 2$ мм из основной реакционной емкости.

Перфорация дополнительной решетки выполнена в виде щелей шириной 1 мм. Когда гранулы в верхней камере срабатываются до размера $d \sim 1$ мм, то они проскакивают через

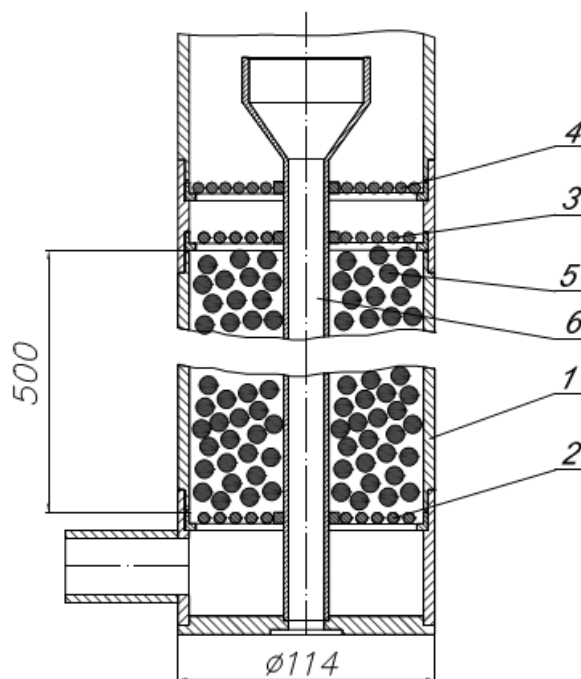
дополнительную решетку, всплывают на поверхность свинцового теплоносителя в массообменном аппарате и больше в реакции не участвуют. Таким образом, сработанные гранулы не выходят из корпуса МА в основной контур установки.



1 - реакционная емкость; 2 - засыпка из гранулированного оксида свинца, 3 - подводящая труба, 4 - патрубок, 5 - электродвигатель насоса, 6 - крыльчатка насоса, 7 - вал насоса, 8 - сигнализаторы уровня, 9 - фланцевое соединение, 10 - штуцеры для организации водяного охлаждения, 11 – днище

Рисунок 5.8 - Эскиз макетного образца МА

Макетный образец массообменного аппарата был оснащен уровнемерами (сигнализаторами уровня) для контроля уровня заполнения аппарата теплоносителем, термопарами для контроля температуры теплоносителя в МА, датчиком для контроля давления газовой среды.



1 - корпус, 2 - нижняя решетка, 3 - верхняя решетка, 4 - дополнительная решетка,
5 - засыпка из гранулированного оксида свинца, 6 - подводящая труба

Рисунок 5.9 - Эскиз реакционной емкости макетного образца МА

Макетный образец массообменного аппарата работает следующим образом. При включении насоса за счет создаваемого перепада давлений создается расход теплоносителя через аппарат. Теплоноситель поступает по подводящей трубе в верхнюю часть МА, затем, двигаясь сверху-вниз, проходит через засыпку из гранулированного оксида свинца, обогащаясь кислородом, и выходит из массообменного аппарата через выходной патрубок.

Твердофазное средство окисления при взаимодействии с теплоносителем (6) растворяется, обогащая его растворенным кислородом. Растворенный кислород распространяется по контуру с потоком теплоносителя. Регулирование производительностью МА, то есть количеством подаваемого из аппарата кислорода в единицу времени, осуществляется путем изменения расхода теплоносителя через твердофазное средство окисления.

Технические характеристики макетного образца массообменного аппарата приведены в таблице 5.6.

Испытания макетного образца массообменного аппарата производились под руководством автора в составе САР ТДА на неизотермическом циркуляционном стенде «ТТ-2М» (ГНЦ РФ – ФЭИ). Моделирование работы МА на свинцово-висмутовом теплоносителе стенда вместо свинца при 420 °С возможно в силу близости значений растворимости кислорода в этих теплоносителях при данной температуре ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ % мас.) (см. формулы (2.31) и (2.33)), а также

близости значений кинематической вязкости, плотности, коэффициентов диффузии кислорода в двух рассматриваемых ТЖМТ, определяющих согласно зависимости (2.57) с учётом формул (2.55, 2.56 и 2.58) близкие значения удельной скорости растворения сфероидов оксида свинца в свинце и свинце-висмуте при 420 °С ($1,6 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·ч) – Pb-Bi; $2,0 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·ч) – Pb).

Таблица 5.6 - Технические характеристики макетного образца МА

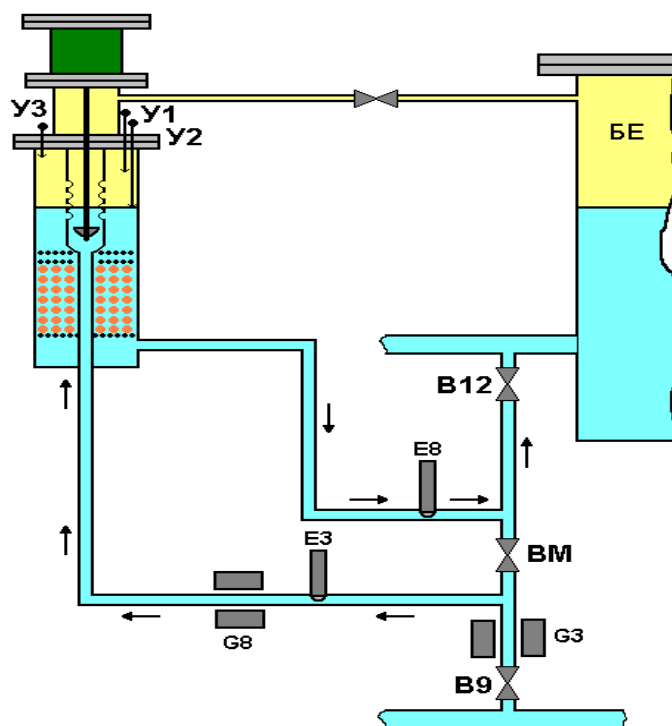
Параметр	Значение
Геометрические параметры реакционной емкости: диаметр, мм высота слоя засыпки, мм	Ø114 500
Количество решеток, шт.	3
Ширина щелей решеток (нижней и верхней), мм	2
Ширина щелей дополнительной решетки, мм	1
Геометрические параметры подводящей трубы: диаметр, мм высота, мм размер отверстий, мм	Ø20 635 4
Параметры твердофазного средства окисления материал диаметр гранул, мм масса засыпки, кг	оксид свинца (PbO) марки «Ч» 8 - 9 17,3
Параметры насоса: тип мощность электродвигателя, Вт частота вращения, об./мин. диаметр вала, мм диаметр колеса, мм, угол наклона лопастей	осевой 750 0 - 1350 Ø19 43 11°

Для проведения испытаний макетный образец МА был смонтирован на «холодном» байпасе стенда «ГТ-2М». Схема монтажа массообменного аппарата приведена на рисунке 5.10.

На входной линии рабочего участка перед макетным образцом МА были размещены ДАК капсульного типа ЕЗ для определения ТДА кислорода на входе в рабочий участок стенда и электромагнитный расходомер G8, служащий для определения расхода теплоносителя через массообменный аппарат, создаваемого осевым насосом МА. Электромагнитный расходомер G3 предназначен для определения расхода теплоносителя через байпас. На выходном трубопроводе рабочего участка расположен ДАК Е8 для определения ТДА кислорода после прохождения теплоносителя через аппарат. Таким образом, при помощи указанных датчиков определялась ТДА растворенного в теплоносителе кислорода на входе в рабочий участок и на выходе из него. Вентиль ВМ обеспечивает возможность регулирования расхода теплоносителя через МА. Была

предусмотрена возможность отсечения рабочего участка при помощи вентиля В9 и В12 от основного контура стенда.

Макетный образец МА был оснащен уровнемерами (сигнализаторами уровня) для контроля уровня теплоносителя в аппарате.



G - расходомер; E - датчик активности кислорода; В - вентиль; У - уровнемер (сигнализатор уровня); БЕ - буферная емкость стенда «ТТ-2М».

Рисунок 5.10 - Схема рабочего участка стенда «ТТ-2М» для испытаний макетного образца массообменного аппарата

Методика проведения экспериментальных работ по обоснованию макетного образца системы автоматизированного управления ТДА кислорода в свинце включает в себя следующие мероприятия:

- экспериментальные исследования на стенде «ТТ-2М» для получения динамических параметров объекта регулирования и всей системы регулирования в целом с целью определения и получения оптимальных параметров системы автоматизированного управления (регулирования ТДА кислорода в теплоносителе);

- проведение экспериментов по испытанию системы в различных режимах работы циркуляционного контура, имитирующих различные режимы работы ЯЭУ (выход на номинальный режим, поддержание стационарного режима, переход с одного режима работы на

другой и др.), в том числе и для режимов динамического изменения кислородного потенциала в теплоносителе.

Методически испытания заключались в проведении эксплуатации циркуляционного контура в условиях действия факторов раскисления теплоносителя и использования испытываемой системы для поддержания ТДА кислорода в заданном режиме. Вывод величины ТДА кислорода за пределы заданного диапазона и создание тем самым условий для изменения режима работы системы автоматизированного управления осуществлялся за счет действия следующих факторов:

- естественного раскисления теплоносителя в контуре;
- использования источника металлических примесей, раскисляющих контур;
- поддержания раскисляющей атмосферы (Ar-H_2) в газовом объеме контура;
- эжекции восстановительной газовой смеси (Ar-H_2) в поток теплоносителя.

В ходе экспериментальных работ варьировались следующие определяющие режим работы циркуляционного контура параметры:

- температурный режим контура;
- тип раскисляющего воздействия;
- величины границ задаваемого диапазона ТДА;
- значения исходных (перед началом работы системы автоматизированного управления)

величин ТДА кислорода и скорости изменения ТДА во времени.

Контроль технологических и режимных параметров работы стенда «ТТ-2М» во время экспериментов по испытанию макетного образца системы автоматизированного управления проводился самостоятельной системой мониторинга параметров работы стенда, функционально разделенной с испытываемой САР ТДА. Работа обеих систем была независимой и не оказывала взаимного влияния, что позволяло контролировать работоспособность обеих систем.

Испытания проводились для режимов, обеспечивающих постоянство параметров системы автоматизированного регулирования (статические режимы).

Объем, условия и порядок проведения испытаний макетного образца САР ТДА на циркуляционном стенде определялись соответствующей рабочей программой с указанием параметров, порядка и регламента проведения испытаний.

Испытания САР ТДА проводились согласно следующему регламенту:

1. Провести испытание возможности управления насосом массообменного аппарата без теплоносителя в ручном режиме при помощи персонального компьютера.

2. Включить систему сбора данных на персональный компьютер. Выполнить тестирование измерительных каналов системы и программного обеспечения на реальных сигналах датчиков стенда.
3. Разогреть сливной бак до $t \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.
4. Разогреть контур стенда до $t \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ДАК в буферной емкости должен быть поднят выше предполагаемого уровня теплоносителя на 10 см).
5. Заполнить теплоносителем контур.
6. Начать циркуляцию по основному контуру и по байпасам при t_{const} (t выбирается из диапазона $350 - 420\text{ }^{\circ}\text{C}$). Байпасы с массообменным аппаратом и источником металлических примесей отсечены вентилями.
7. Открыть расход теплоносителя через байпас с МА на 30 минут, затем закрыть байпас.
8. Провести водородную регенерацию стенда увлажненной смесью Ar-H_2 в изотермическом режиме при температуре $400 - 450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Начальная концентрация H_2 в газовой смеси – 30 % об. Анализ газа производится 4 раза в сутки.
 - 8.1. Через 24 часа работы открыть байпасы с МА (расход $0,1 - 0,5\text{ м}^3/\text{ч}$) и продолжить водородную регенерацию.
 - 8.2. Закончить водородную регенерацию при стабилизации отработки водорода на уровнях $0,1 - 0,2\text{ л/ч}$ и стабилизации показаний ДАК на уровне расчетного равновесия теплоносителя с подаваемой в контур восстановительной газовой смесью.
 - 8.3. В процессе водородной регенерации:
 - провести тестирование программы мониторинга стенда «ТТ-2М»;
 - осуществить выбор параметров работы программы мониторинга стенда.
9. Провести экспериментальное определение характеристик массообменного аппарата МА в ручном режиме.
10. Настройка макетного образца САР ТДА с МА. Определение динамических параметров системы «макетный образец САР ТДА – стенд «ТТ-2М».
11. Проведение экспериментального обоснования МА в составе САР ТДА в циркуляционном контуре с ТЖМТ.
 - 11.1. Испытание МА в составе САР ТДА в изотермическом режиме работы стенда.

- 11.2. Испытание МА в составе САР ТДА в режиме ввода металлических примесей (или подачи водородосодержащей газовой смеси) в контур. Анализ качественных показателей работы САР ТДА (устойчивость системы, статическая точность, условия качества - анализ поведения системы в переходных процессах).
- 11.3 Испытание САР ТДА в неизотермическом режиме работы стенда (500 °C/400 °C).
- 11.4. Испытание системы САР ТДА при санкционированных оператором изменениях текущей уставки.
12. Слить теплоноситель в монжус и отключить стенд.

Основные параметры проведения экспериментальных работ на стенде «ТТ-2М» приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 - Основные параметры проведения экспериментов

Наименование этапа регламента проведения работ на стенде	Расход теплоносителя, м ³ /ч	t, °C	τ, сутки
Проведение водородной регенерации	1,5 - 3,0	400 - 450	3 *
Экспериментальное определение характеристик макетного образца МА в ручном режиме	1,5 - 3,0	400 - 450	1,0
Настройка системы автоматического регулирования с МА	1,5 - 3,0	540 - 400	3,0
Проведение экспериментального обоснования САР ТДА в циркуляционном контуре с ТЖМТ	1,5 - 3,0	540 - 400	12

Водородную регенерацию прекращали при стабилизации отработки водорода на уровнях 0,1 – 0,2 л/ч и стабилизации показаний ДАК на уровне расчетного равновесия теплоносителя с подаваемой в контур восстановительной газовой смесью.

5.5.2 Анализ полученных результатов

Определение параметров системы управления

При прочих равных условиях ПИД-регуляторы позволяют поднять точность управления в десятки раз по сравнению с позиционным регулятором. По этой причине для САР ТДА был предложен и реализован на макетном образце ПИД-регулятор.

Выбор коэффициентов ПИД-регулятора зависит от динамических характеристик объекта регулирования. Для определения динамических свойств объекта регулирования, в данном случае объектом является циркуляционный контур стенда «ТТ-2М», анализировались кривые изменения выходной величины во времени при 100 % возмущающем воздействии, и выстраивалась кривая разгона. По кривой разгона определялись следующие динамические характеристики объекта регулирования:

- время запаздывания;
- постоянная времени объекта;
- коэффициент передачи.

Для этого в точке максимальной скорости изменения выходной величины была проведена касательная к кривой разгона и продолжена до её пересечения с линией начального установившегося значения выходной величины (осью абсцисс). Отрезок времени от момента внесения возмущения до точки пересечения касательной с осью абсцисс соответствует общему запаздыванию объекта τ , тангенс угла $\operatorname{tg} \alpha$ - коэффициент передачи объекта, t_p - постоянная времени объекта. На основании этих данных были вычислены первичные коэффициенты ПИД-регулятора.

Для определения первичных коэффициентов ПИД-регулятора были использованы экспериментальные данные, приведенные на графике (рисунок 5.11).

Поскольку в данном случае время транспортного запаздывания является достаточно большим (~ 1 мин.), то для такого объекта целесообразно применить ПИД-регулятор с коэффициентом $T_D = 0$.

Первичные коэффициенты ПИД-регулятора: $K_c = 7,5$; $T_i = 90$; $T_D = 0$.

Испытания макетного образца МА в составе САР ТДА в неизотермическом режиме работы стенда «ТТ-2М» проводились с температурой теплоносителя на «горячем» участке 500 °С, на «холодном» - 400 °С. Данный температурный режим близок к температурному режиму работы реакторной установки. В качестве канала обратной связи использовался ДАК, расположенный на «холодном» участке стенда после холодильников.

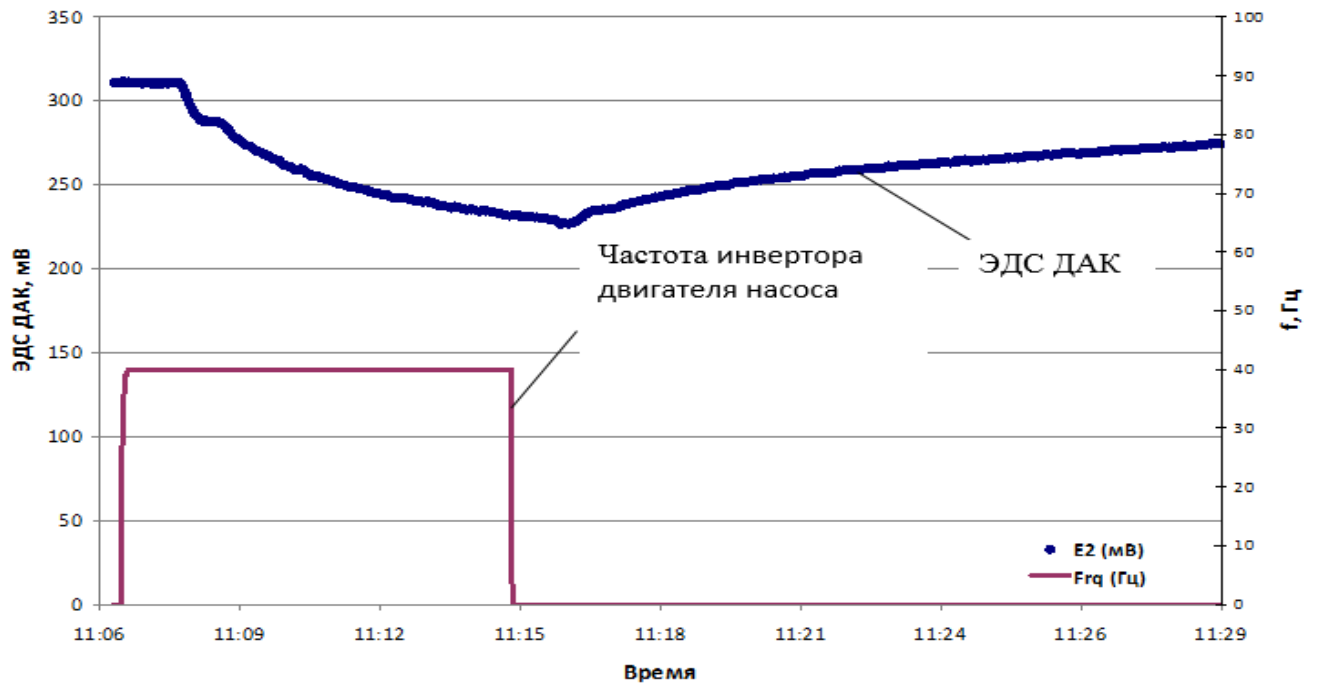


Рисунок 5.11 - Экспериментальные данные для выбора коэффициентов ПИД-регулятора

На рисунке 5.12 представлены изменения значений ЭДС ДАК и частоты вращения вала насоса при переходах от уставки с одним значением ЭДС (концентрации кислорода) к уставке с другим более низким значением уставки (более высоким значением концентрации) при различных параметрах ПИД-регулятора.

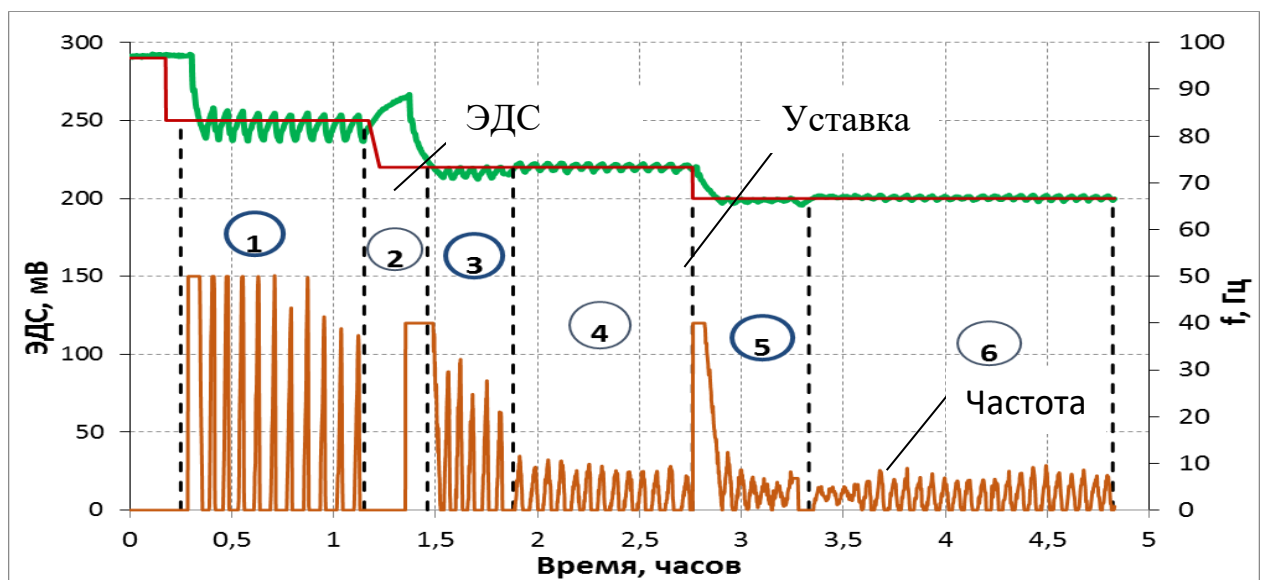


Рисунок 5.12 - Графики изменения технологических параметров при испытаниях макетного образца САР ТДА в неизотермическом режиме на стенде «ТТ-2М» в октябре 2011 г. (фрагмент)

На представленном рисунке цифрами обозначены зоны, соответствующие разным режимам работы системы:

Зона 1. Выход на заданную уставку 250 мВ, что соответствует значению концентрации кислорода в теплоносителе $C_{[O]} = 3,5 \cdot 10^{-7} \% \text{ мас.}$, и поддержание данной уставки. Коэффициенты регулирования: $K_c = 7,5$; $T_i = 200$; $T_D = 0$.

Зона 2. Участок раскисления теплоносителя и выход на уставку 220 мВ, что соответствует значению концентрации кислорода в теплоносителе $C_{[O]} = 10^{-6} \% \text{ мас.}$

Зона 3. Поддержание уставки 220 мВ без изменения коэффициентов регулирования.

Зона 4. Поддержание уставки 220 мВ с измененными коэффициентами регулирования: $K_c = 7,5$; $T_i = 400$; $T_D = 0$.

Зона 5. Переход на уставку 200 мВ, что соответствует значению концентрации кислорода в теплоносителе $C_{[O]} = 2 \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$, и поддержание данной уставки. Коэффициенты регулирования не менялись.

Зона 6. Поддержание уставки 200 мВ с измененными коэффициентами регулирования: $K_c = 7,5$; $T_i = 450$; $T_D = 0$.

Из анализа результатов испытаний в неизотермическом режиме работы стенда следует, что для точного поддержания новой уставки требуется изменение параметров регулирования в этой области. Это связано с тем, что в целом объект регулирования ТДА кислорода носит выраженные нелинейные характеристики, зависит от множества текущих параметров состояния объекта и различного рода случайных факторов. Для точного поддержания разных кислородных режимов необходимо корректировать параметры регулятора.

Испытания образца САР ТДА показали, что система достаточно хорошо справляется со своей задачей при изменении величины уставки, возможен подбор параметров регулятора для обеспечения хорошего качества регулирования при переходе с одной уставки на другую, система позволяет поддерживать заданный кислородный режим в рабочем диапазоне в стендовых условиях. Точность регулирования в испытаниях для заданных кислородных режимов в рабочем диапазоне концентраций кислорода была не хуже 5 мВ по показаниям ДАК, по которому велось регулирование.

Определение характеристик макетного образца МА

Определение характеристик работы макетного образца массообменного аппарата производилось в ручном режиме при температуре теплоносителя 400 °С. Последовательно, с помощью программы управления, повышалась частота инвертора с шагом 5 Гц. На каждой частоте насос аппарата работал в течение 2 – 3 минут, фиксировались показания расходомеров, расположенных на рабочем участке стенда, сила тока в обмотках электродвигателя насоса,

температура теплоносителя, давление в газовой полости МА. Результаты измерений представлены в таблице 5.8, график зависимости расхода теплоносителя через макетный образец массообменного аппарата от частоты вращения вала насоса приведен на рисунке 5.13.

Таблица 5.8 - Результаты экспериментального определения расхода теплоносителя через макетный образец МА

<i>Дата</i>	<i>Время</i>	<i>f, Гц</i>	<i>G_{МА}, м³/ч</i>	<i>J, А</i>	<i>G_{байпас}, м³/ч</i>	<i>T, °C</i>	<i>P, атм</i>
01.11.2011	13:12	0	0	0	0,12	400,5	0,91
	13:16	10	0,11	1,63	0,12	400,4	0,93
	13:18	15	0,16	1,78	0,11	400,4	0,94
	13:21	20	0,21	1,86	0,1	400,4	0,93
	13:22	25	0,27	1,89	0,1	400,4	0,94
	13:24	30	0,33	1,92	0,1	400,3	0,94
	13:26	35	0,38	1,95	0,1	399,9	0,95
	13:28	40	0,44	1,96	0,1	399,8	0,95

* - в таблице приведены усредненные значения параметров

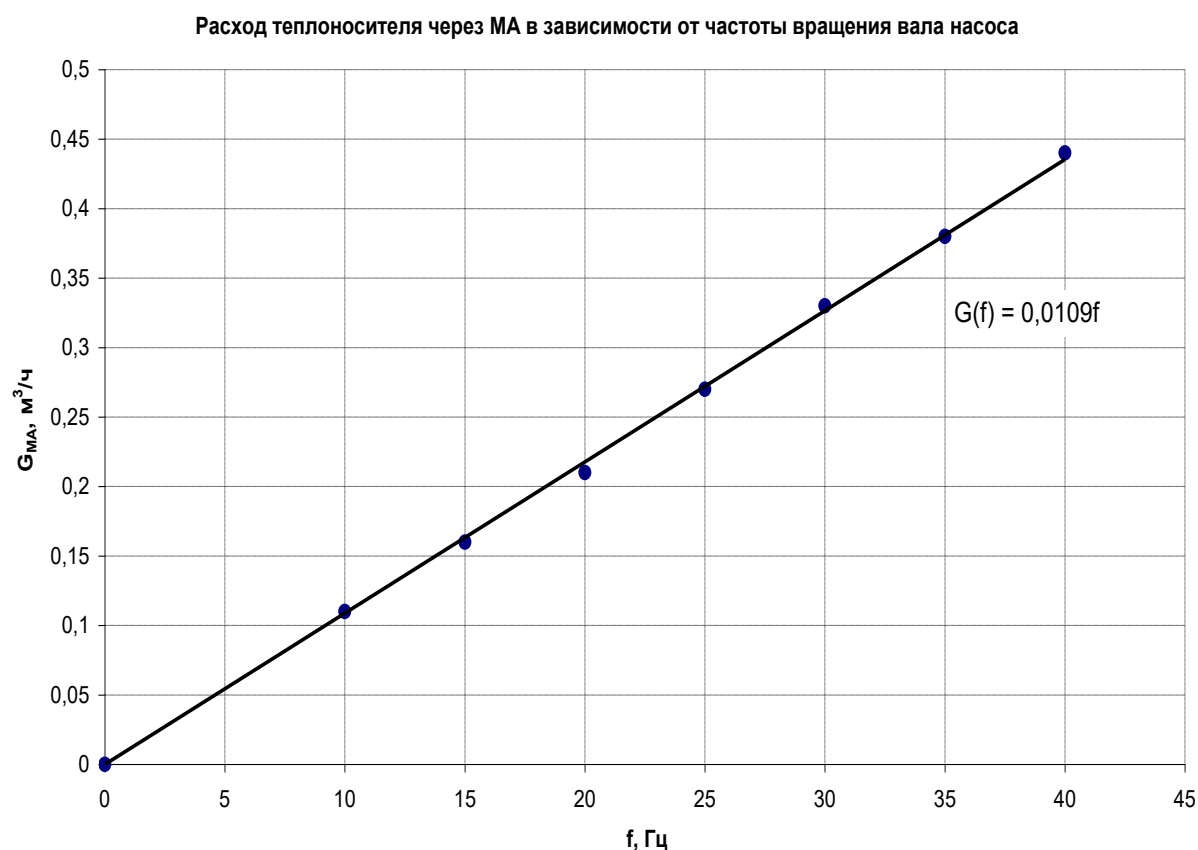


Рисунок 5.13 - График зависимости расхода теплоносителя через макетный образец МА $G_{МА}$ от частоты f

На основании полученных экспериментальных данных была рассчитана производительность по кислороду макетного образца массообменного аппарата:

$$q = G_{MA} \cdot \rho \cdot (C_s/100) \cdot (a_{вых} - a_{вх}), \quad (5.9)$$

где: q - производительность по кислороду, кг/ч; G_{MA} - объемный расход теплоносителя через МА, м³/ч; ρ - плотность теплоносителя, кг/м³; C_s - предельная растворимость кислорода в теплоносителе, % мас.; $a_{вых}, a_{вх}$ - ТДА кислорода в теплоносителе на выходе из массообменного аппарата и на его входе, соответственно.

Результаты выполненных автором вычислений производительности макетного образца МА на основании полученных экспериментальных данных приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 - Производительность макетного образца МА при различных значениях расхода

$G_{MA},$ м ³ /ч	0,0	0,11	0,21	0,27	0,33	0,33	0,38	0,44
$q, \text{ г/ч}$	0,0	0,47	0,74	1,02	1,37	1,74	2,04	2,41

Скорость насыщения теплоносителя кислородом в массообменном аппарате, а следовательно, и ТДА кислорода в теплоносителе на выходе из аппарата, определяются потоком кислорода с поверхности растворения, который в свою очередь зависит от температуры теплоносителя и скорости теплоносителя через засыпку из гранул оксида свинца. Таким образом, для оценки характеристик МА можно воспользоваться полученными значениями производительностей по кислороду и скоростей теплоносителя.

Для того чтобы получить значения производительности натурального образца МА РУ, необходимо рассчитать расходы теплоносителя через МА РУ, которые соответствуют скоростям теплоносителя через засыпку из оксида свинца в макетном образце МА, т.е.:

$$G_{МА\text{ РУ}} = w_{макет} \cdot S_{МА\text{ РУ}} \cdot \varepsilon, \quad (5.10)$$

где: $G_{МА\text{ РУ}}$ - объемный расход теплоносителя через массообменный аппарат РУ, м³/ч; $S_{МА\text{ РУ}}$ - площадь сечения массообменного аппарата РУ, м²; ε - порозность засыпки из оксида свинца; $w_{макет}$ - скорость теплоносителя, полученная при испытаниях макетного образца.

Результаты вычислений автора приведены в таблице 5.10.

Исходя из полученных результатов следует, что использование 4 МА со встроенным осевым насосом рассмотренной конструкции позволит обеспечить суммарную производительность по кислороду ~ 171 г/ч при температуре теплоносителя 420 °С.

Таблица 5.10 - Результаты оценки производительности МА РУ

Параметры макетного образца МА	$G_{\text{макет}}, \text{м}^3/\text{ч}$	0,0	0,11	0,21	0,27	0,33	0,33	0,38	0,44
	$w_{\text{макет}}, \cdot 10^{-2} \text{м/с}$	0,0	0,90	1,3	1,7	2,2	2,7	3,1	3,6
	$q_{\text{макет}}, \text{г/ч}$	0,0	0,47	0,74	1,02	1,37	1,74	2,04	2,41
Параметры МА РУ	$G_{\text{МА РУ}}, \text{м}^3/\text{ч}$	0,0	1,95	2,83	3,72	4,78	5,84	6,73	7,79
	$q_{\text{МА РУ}}, \text{г/ч}$	0,0	8,34	13,13	18,16	24,43	30,81	36,19	42,79

Автором с сотрудниками были выполнены расчетно-экспериментальные исследования, которые позволили получить распределение концентрации кислорода в теплоносителе при его прохождении сквозь слой засыпки PbO высотой 1 м (высота рабочего слоя засыпки в конструкции МА). При скорости теплоносителя в засыпке $w = 0,03 \text{ м/с}$ (соответствует расходу теплоносителя $5,5 \text{ м}^3/\text{ч}$) и температуре $420 \text{ }^\circ\text{C}$ распределение концентрации кислорода в теплоносителе имеет вид, представленный на рисунке 5.14.

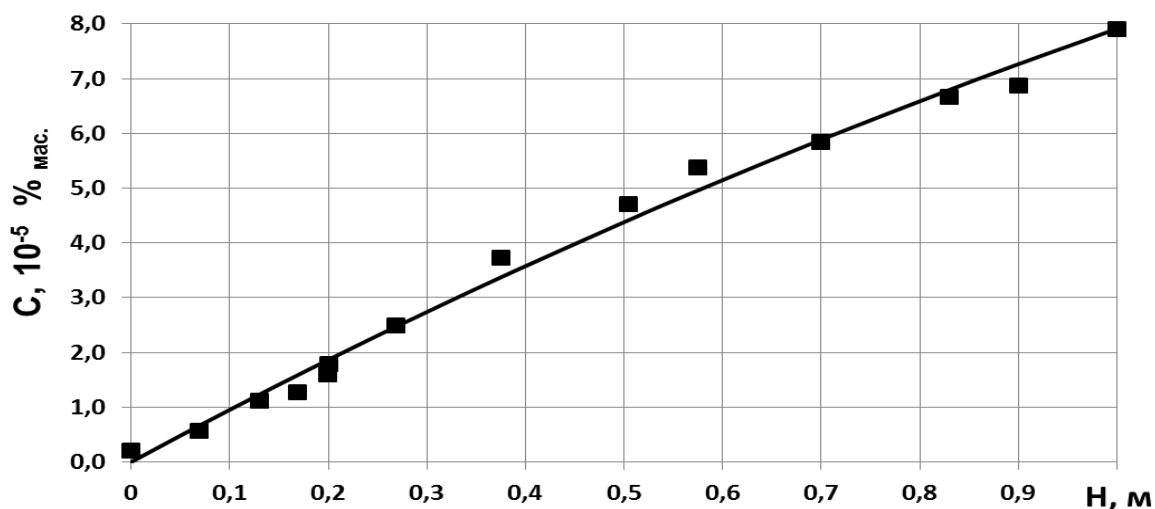


Рисунок 5.14 - Изменение концентрации кислорода в свинцовом теплоносителе при $w = 0,03 \text{ м/с}$, $t = 420 \text{ }^\circ\text{C}$ по высоте слоя засыпки из оксида свинца

Исходя из полученных данных по распределению концентрации кислорода в теплоносителе при его прохождении через слой засыпки из гранул оксида свинца высотой 1 м и при номинальном расходе теплоносителя через засыпку $5,5 \text{ м}^3/\text{ч}$, значение производительности МА РУ составило $q \approx 44,6 \text{ г[O]}/\text{ч}$, что соответствует суммарной производительности по кислороду $\sim 178,4 \text{ г[O]}/\text{ч}$ (при использовании 4 МА в составе РУ).

5.5.3 Оценка гидравлического сопротивления засыпки в МА

На основании полученных результатов экспериментальных исследований [123] (см. главу 2 настоящей диссертации) по определению коэффициентов гидравлического сопротивления засыпки оксида свинца была выполнена оценка гидравлических потерь при прохождении свинцового теплоносителя через рабочий слой засыпки в МА для диапазона расходов теплоносителя через засыпку 1 - 10 м³/ч.

Результаты оценки гидравлического сопротивления представлены в таблице 5.11 и на рисунке 5.15.

По результатам оценки для заданного номинального расхода теплоносителя 5,5 м³/ч ($w = 0,03$ м/с) гидравлические потери составят $\Delta P = 0,4 \cdot 10^3$ Па.

Полученные гидравлические характеристики засыпки PbO также являются необходимыми для возможной дальнейшей разработки альтернативной конструкции МА с регулировочным клапаном (для выбора параметров регулятора расхода теплоносителя через МА при подготовке технического задания на его разработку).

Таблица 5.11 - Гидравлическое сопротивление слоя засыпки PbO высотой 1 м

$Q, \text{м}^3/\text{ч}$	$w, \text{м/с}$	$\Delta P, \cdot 10^3 \text{ Па}$
1	0,005	0,01
2	0,010	0,04
3	0,016	0,09
4	0,021	0,17
5	0,026	0,29
6	0,031	0,44
7	0,036	0,63
8	0,041	0,85
9	0,047	1,11
10	0,052	1,41

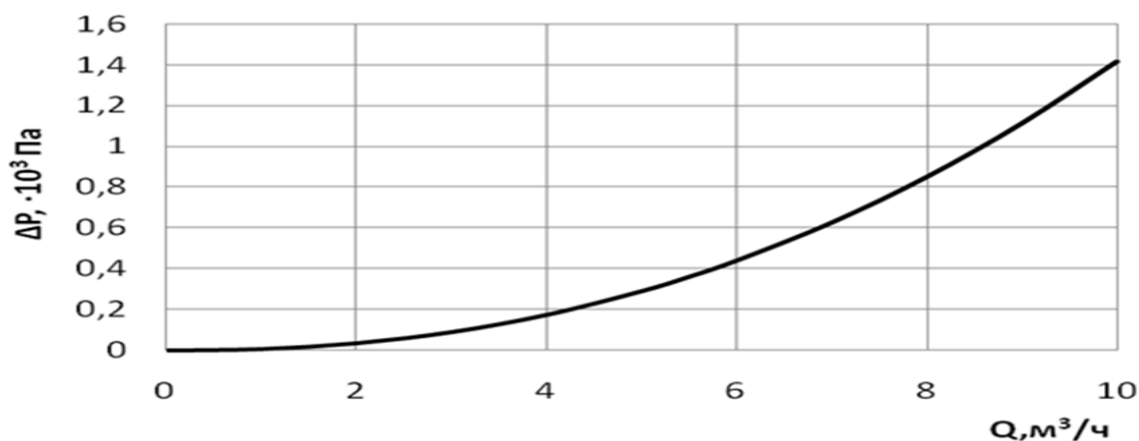


Рисунок 5.15 - Зависимость гидравлического сопротивления засыпки PbO от расхода теплоносителя через неё

5.6 Рекомендации по конструкции МА со встроенным насосом, технологии изготовления устройства и регламенту его работы

Рекомендации по конструкции МА

В результате проведенных испытаний было показано, что макетный образец МА с насосом работоспособен в составе автоматизированной системы управления содержанием кислорода в тяжелом жидкометаллическом теплоносителе, позволяет обеспечить заданные кислородные режимы теплоносителя в циркуляционном контуре.

Для обеспечения требуемого кислородного режима РУ, особенно в начальный период эксплуатации (в связи с протеканием режима внутриконтурной пассивации сталей), может потребоваться достаточно большая производительность МА. При равных габаритных размерах массообменный аппарат со встроенным насосом потенциально позволяет обеспечить большую производительность по кислороду в сравнении с другими конструкциями МА.

Массообменный аппарат со встроенным насосом может быть рекомендован в качестве исполнительного элемента САР ТДА реакторной установки, являющейся, в свою очередь, подсистемой общей автоматизированной системы управления технологическими процессами данной РУ.

Рекомендации по выбору закона регулирования

Для поддержания заданного кислородного режима с помощью САР ТДА можно рекомендовать распространенный тип автоматического регулятора с обратной связью – ПИД-регулятор. ПИД-регулятор использовался в макетном образце САР ТДА. В данном случае

целесообразно применить ПИД-регулятор со временем воздействия по производной равной нулю ($T_D = 0$).

В испытаниях макетного образца САР ТДА на циркуляционном стенде «ТТ-2М» была получена достаточная точность управления.

Рекомендации по выбору технических характеристик МА

Как уже говорилось, одной из важных характеристик работы массообменного аппарата является его производительность по кислороду. Производительность, в основном, зависит от температуры и расхода теплоносителя через аппарат.

Исходя из результатов расчетной оценки интенсивности потребления кислорода первым контуром РУ, можно сделать вывод, что массообменные аппараты должны обеспечить производительность по кислороду $\sim 175 \text{ г}_{\text{O}_2}/\text{ч}$. Учитывая возможность расположить по одному МА в каждой из четырех петель РУ, и, принимая во внимание физико-химические параметры работы каждого массообменного аппарата, можно рекомендовать требование к расходу свинцового теплоносителя через 1 МА - не менее $5,5 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Учитывая отсутствие на сегодняшний день актуальных данных по выходу металлических примесей в свинцовый теплоноситель в процессе эксплуатации РУ (в результате фреттинг-коррозии, различных видов механического износа, а также в результате диффузионного выхода железа в теплоноситель из конструкционных сталей), учитывая замену стали трубок парогенератора с ЭП-302 на ЭП-302М или ЭП-302Ш (для которых отсутствуют данные по окислению поверхности в свинцовом теплоносителе), целесообразно рассматривать более консервативные требования к расходу свинцового теплоносителя через массообменный аппарат, например, до $10 \text{ м}^3/\text{ч}$, для того, чтобы обеспечить запас по производительности МА РУ. Технических препятствий и принципиальных сложностей в реализации большего расхода теплоносителя через массообменный аппарат со встроенным насосом нет.

Выводы по главе 5

1. Впервые выполнены расчетно-экспериментальные исследования, которые позволили определить требования к высоте слоя засыпки из гранул оксида свинца и расходу теплоносителя через реакционную емкость массообменного аппарата для РУ средней и малой мощности, обеспечивающие приемлемую производительность МА по кислороду в условиях РУ. Для обеспечения производительности массообменного аппарата по кислороду $q_{\text{O}_2} = 45 \pm 10 \text{ г}_{\text{O}_2}/\text{ч}$ расход теплоносителя через рассматриваемое устройство должен быть не менее $5,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ при температуре теплоносителя 420°C и высоте слоя засыпки из гранул PbO не менее 1 м.

2. Впервые разработана конструкция МА с осевым насосом и проведены стендовые испытания макетного образца МА. Общее время работы МА составило более 1000 часов. Экспериментально подтверждены основные схемно-конструктивные решения, заложенные при разработке МА: размещение и тип используемого насоса, применение щелевидных решеток, геометрические характеристики камер МА и т.д.

3. В условиях циркуляционного неизотермического контура «ТТ-2М» выполнены испытания макетного образца САР ТДА с массообменным аппаратом со встроенным насосом. Испытания продемонстрировали работоспособность и эффективность автоматизированного управления содержанием кислорода в ТЖМТ.

4. Рассчитана прибавка на сплошную коррозию к расчетным толщинам стенок конструкционных элементов МА, находящихся в контакте при температуре 420 °С со свинцом, предельно насыщенным кислородом. Прибавка за проектный срок эксплуатации 250 000 ч составила 0,13 мм. Есть все основания принять назначенный ресурс невыемных конструкционных элементов МА равным 30 годам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Цель работы, заключающаяся в разработке устройств регулирования содержания примеси растворенного кислорода (массообменных аппаратов) в ТЖМТ, их изготовлении, испытаниях, адаптации к технологическим процессам, поставке в составе систем технологии тяжелого жидкометаллического теплоносителя (свинец, свинец-висмут) на многочисленные исследовательские стенды для обеспечения технологии тяжелого теплоносителя и проведения длительных ресурсных испытаний конструкционных сталей и изделий (компонентов) жидкометаллических контуров проектируемых реакторных установок «БРЕСТ-ОД-300», «СВБР-100», «БР-1200», «МАСММ», а также в принципиальной разработке и обосновании конструкций массообменных аппаратов для регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинцово-висмутовом и свинцовом теплоносителях перспективных реакторных установок гражданского назначения, достигнута.

2. Выполнен анализ существующих методов контроля и регулирования примеси кислорода растворенного кислорода в циркуляционных контурах и установках с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (Pb, Pb-Bi). Электрохимический метод контроля кислорода, реализуемый с помощью датчиков активности кислорода, является наиболее подходящим для промышленных и исследовательских установок с ТЖМТ. Показано, что ранее разработанные для АПЛ и петлевых исследовательских установок методы регулирования кислородного потенциала в свинце-висмуте (введение в ТЖМТ газовых смесей, содержащих кислород или водяной пар, метод «холодной точки») малоэффективны или неприемлемы для промышленных реакторных установок нового поколения. Обоснована необходимость разработки твердофазного метода регулирования ТДА кислорода в свинце (свинце-висмуте), заключающегося в регулируемом растворении гранул PbO в ТЖМТ и отличающегося от ранее освоенных методов большей производительностью и управляемостью. Также обоснована необходимость разработки специальных устройств (массообменных аппаратов) для реализации данного метода.

3. Проведены физико-химические исследования в обоснование применения твердофазного метода для регулирования содержания (термодинамической активности) примеси растворенного кислорода в свинцовом (свинцово-висмутовом) теплоносителе. Экспериментально-расчетно уточнены температурные зависимости растворимости кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута. Автором получена температурная зависимость логарифма концентрации насыщения кислорода в свинце: $\lg C_{S[O]} = 3,438 - 5240/T$. Аналогичная температурная зависимость для растворимости кислорода в эвтектике 44,5 % Pb - 55,5 % Bi имеет

вид: $\lg C_{S[O]} = 1,18 - 3400/T$. Получена эмпирическая зависимость в виде безразмерного критериального соотношения, характеризующая кинетику растворения в расплаве свинца стационарной засыпки гранул из PbO. Критериальное соотношение имеет вид: $Sh = 8,7 \cdot 10^{-4} \cdot Re^{1,42} \cdot Sc^{0,83}$. Данное соотношение имеет относительную погрешность вычисления $\delta = 30 \%$ при $Re = 1000-5000$, $Sc = 30-200$, температуре свинца до 550°C , его скорости до 1 м/с и термодинамической активности кислорода в Pb на входе в МА, соответствующей диапазону $a_{[O]} = n \cdot (10^{-5}-10^{-2})$. Полученное соотношение позволяет выполнить оценку потока кислорода с поверхности слоя гранул PbO массообменного аппарата и определить его производительность по кислороду. Выполнены экспериментальные исследования в условиях жидкометаллического контура по определению коэффициентов гидравлического сопротивления при прохождении ТЖМТ через засыпку из гранул оксида свинца в диапазоне скоростей ($0,03 - 0,67$) м/с. На основании полученных экспериментальных данных для расчета коэффициентов гидравлического сопротивления рекомендована зависимость: $\xi = 5,8 \cdot 10^{-2} \cdot Re_0^{0,28}$.

4. Осуществлены разработка и обоснование конструкций массообменных аппаратов для исследовательских стендов и установок с теплоносителями Pb, Pb-Bi. Разработана методика расчетно-экспериментального определения производительности массообменных аппаратов с различными побудителями расхода ТЖМТ через МА. Всего создано 58 массообменных аппаратов (со встроенными и внешними нагревателями, осевыми и газлифтными насосами, дискретной подачей газовой среды, капельного типа), которые испытывались, эксплуатировались и планируются к эксплуатации на циркуляционных стендах (10 типов МА) и стационарных установках (2 типа МА) в ГНЦ РФ - ФЭИ, ЦНИИ КМ «Прометей», НИКИЭТ, ЦКБМ, ИРМ, НГТУ, ENEA (Италия), НИТИ. Суммарное время работы всех массообменных аппаратов составило более 75000 ч. Сформулирована концепция и структура автоматизированной системы регулирования ТДА кислорода в ТЖМТ и выполнены комплексные исследования на неизотермическом циркуляционном контуре с ТЖМТ по отработке автоматизированного поддержания заданного кислородного режима в теплоносителе, используя массообменный аппарат и датчики термодинамической активности кислорода. Экспериментально доказано, что для автоматизированного регулирования содержания кислорода в ТЖМТ в САР ТДА могут быть применены распространенные типы автоматических регуляторов с обратной связью (ПИД-регулятор, двухпозиционный (релейный) регулятор). Предложен способ индикации развития коррозионно-эрозионных процессов в циркуляционных контурах с ТЖМТ с помощью САР ТДА, который основывается на контроле скорости потребления кислорода контуром при эксплуатации.

5. Выполнены разработка и обоснование конструкции массообменного аппарата для регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе реакторных установок гражданского назначения (с интегральной компоновкой первого контура и объемом теплоносителя в нем до 30 м³). Проведенные испытания позволили подобрать конструкцию массообменного аппарата со встроенным нагревателем, которая обеспечивает осуществление регулируемого ввода в теплоноситель растворенного кислорода с производительностью $(1,3 \pm 0,4)$ г_[O]/ч при мощности нагревателя 4 кВт.

6. Осуществлены разработка методологии и обоснование конструкции массообменного аппарата для регулирования содержания (ТДА) примеси растворенного кислорода в свинцовом теплоносителе реакторных установок малой и средней мощности (с интегральной компоновкой первого контура и объемом теплоносителя в нем до 1000 м³). Определены требования к высоте слоя засыпки из гранул оксида свинца и расходу теплоносителя через реакционную емкость массообменного аппарата, обеспечивающему приемлемую производительность МА по кислороду. Для обеспечения производительности МА по кислороду $q_{[O]} = (45 \pm 10)$ г_[O]/ч расход теплоносителя через рассматриваемое устройство должен быть не менее 5,5 м³/ч при температуре теплоносителя 420 °С и высоте слоя засыпки из гранул PbO не менее 1 м.

Задачи диссертационной работы решены в полном объеме. Материалы диссертации использованы не только для обеспечения экспериментальных исследований на многочисленных стендах и установках, но и в технических проектах массообменных аппаратов для создаваемых РУ «БРЕСТ-ОД-300», «СВБР-100», технологических регламентах работы поставляемых ГНЦ РФ – ФЭИ массообменных аппаратов для отечественных и зарубежных исследовательских циркуляционных стендов с ТЖМТ. Оформлен Акт внедрения результатов диссертационной работы (см. Приложение).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АО	– акционерное общество
АПЛ	– атомная подводная лодка
АЭС	– атомная электростанция
БГС	– большой гидравлический стенд
БЕ	– буферная емкость
БР	– быстрый реактор
БРЕСТ-ОД	– быстрый реактор естественной безопасности со свинцовым теплоносителем, опытно-демонстрационный
ВН	– внутренний нагреватель
ВТР	– вентиль тонкой регулировки
ГНЦ	– государственный научный центр
ГОСТ	– государственный стандарт
ГЦН	– главный циркуляционный насос
ГЦНА	– главный циркуляционный насосный агрегат
ДАК	– датчик активности кислорода
ДГ	– диспергатор газа
ДМ	– дифманометр
ДН	– дополнительный нагреватель
ИВГ	– измеритель влажности газа
ИМП	– источник металлических примесей
ИМ СУЗ	– исполнительный механизм системы управления и защиты
ИРГ	– измеритель расхода газа
ИРМ	– институт реакторных материалов
КЧЭ	– керамический чувствительный элемент
МА	– массообменный аппарат
МАГАТЭ	– Международное агентство по атомной энергии
МАСММ	– мобильная атомная станция малой мощности
МНТЦ	– Международный научно-технический центр
НГТУ	– Нижегородский государственный технический университет
НИКИЭТ	– Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники
НИР	– научно-исследовательская работа
НИТИ	– Научно-исследовательский технологический институт
НП	– нормы и правила

ОКБ	– опытное конструкторское бюро
ОКР	– опытно-конструкторская работа
ПГ	– парогенератор
ПИД	– пропорционально-интегрально-дифференцирующий (регулятор)
ПО	– программное обеспечение
РЕ	– реакционная емкость
РУ	– реакторная установка
РФ	– Российская Федерация
САОР	– система аварийного охлаждения реактора
САР ТДА	– система автоматизированного регулирования термодинамической активности
СБ	– сливной бак
СВБР	– свинцово-висмутовый быстрый реактор
СВГТ	– свинцово-висмутовый реактор с газовой турбиной
СВИР	– свинцово-висмутовый исследовательский реактор
СВТ	– свинцово-висмутовый теплоноситель
СКПКСТ	– система контроля и поддержания качества свинцового теплоносителя
СТ	– свинцовый теплоноситель
СТСТ	– система технологии свинцового теплоносителя
СТТ	– система технологии теплоносителя
ТВС	– тепловыделяющая сборка
ТДА	– термодинамическая активность
ТЖМТ	– тяжелый жидкометаллический теплоноситель
ТТ	– технология теплоносителя
ТУ	– технические условия
ФЭИ	– Физико-энергетический институт
ХА	– хромель-алюмель
ЦН	– центробежный насос
ЦКБМ	– Центральное конструкторское бюро машиностроения
ЦНИИ КМ	– Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов
ЭДС	– электродвижущая сила
ЯЭУ	– ядерная энергетическая установка
ЕНЕА	– Итальянское национальное агентство по новым технологиям, энергии и окружающей среде

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тошинский, Г.И. А.И. Лейпунский и ядерные энергетические установки с жидкометаллическим теплоносителем свинец-висмут для атомных подводных лодок / Г.И. Тошинский // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2003. – № 4. – С. 13-18.

2. Алексеев, В.В. Жидкие металлы: от первого теплофизического стенда к крупномасштабной атомной энергетике, 1951 – 2001: монография / В.В. Алексеев, М.Н. Арнольдов, Р.Ш. Асхадуллин и др.; под ред. А.Д. Ефанова и Ф.А. Козлова. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2001. – 130 с. (вклад соискателя – 10 %).

3. Арнольдов, М.Н. Жидкие металлы – теплоносители ядерных энергетических установок / М.Н. Арнольдов, Р.Ш. Асхадуллин, В.А. Гулевский и др. // Труды международного семинара «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы)», Нальчик, 11 – 15 июня 2001 г. – Нальчик: КБГУ, 2001. – С. 3-4. (вклад соискателя – 10 %).

4. Безносков, А.В. Тяжелые жидкометаллические теплоносители в атомной энергетике / А.В. Безносков, Ю.Г. Драгунов, В.И. Рачков. – М.: ИздАТ, 2007. – 434 с.

5. Стратегия развития ядерной энергетики России до 2050 года и перспективы на период до 2100 года. – М.: Госкорпорация «Росатом», 2018. – 62 с.

6. Обзор ядерных технологий – 2016. Материалы Генеральной конференции МАГАТЭ [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
https://www.iaea.org/About/Policy/GC/GC60/GC60InfDocuments/Russian/gc60inf-2_rus.pdf (дата обращения - 17.04.2017).

7. Takahashi, M. Design study on reactor structure of Pb-Bi-cooled direct contact boiling water fast reactor (PBWFR) / M. Takahashi, S. Uchida, Yu. Kasahara // Progress in Nuclear Energy. – 2008. – Vol. 50. – Iss. 2-6. – Pp. 197-205.

Такахаша, М. Проектное исследование конструкции реактора с кипящей водой прямого контакта и охлаждением Pb-Bi (PBWFR) / М. Такахаша, С. Учида, Ю. Касахара // Прогресс в ядерной энергетике. – 2008. – Т. 50. – Вып. 2-6. – С. 197-205.

8. Гулевский, В.А. Гидродинамические проблемы технологии ТЖМТ в РУ петлевой и моноблочной конструкций / В.А. Гулевский, Ю.И. Орлов, А.Д. Ефанов и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. – 2008. – № 4. – С. 15-33.

9. Громов, Б.Ф. Применение расплавов эвтектики свинец-висмут и свинца в качестве теплоносителей ЯЭУ / Б.Ф. Громов, В.И. Субботин, Г.И. Тошинский // Атомная энергия. – 1992. – Т. 73. – № 1. – С. 19-24.

10. Безносков, А.В. Экспериментальные исследования гидродинамики проточной части моделей жидкометаллической мишени на воде / А.В. Безносков, Д.В. Давыдов, А.Г. Мелузов, А.А. Абрамов // Атомная энергия. – 2000. – Т. 87. – № 6. – С. 182-184.
11. ГОСТ 3778-98. Свинец. Технические условия / Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 8 с.
12. ГОСТ 10928-90. Висмут. Технические условия / Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 5 с.
13. Асхадуллин, Р.Ш. Сорбционная очистка жидкометаллических теплоносителей ядерных установок (галлий, свинец-висмут, свинец): дис. ... канд. техн. наук: 05.14.03 / Асхадуллин Радомир Шамильевич. – Обнинск, 1997. – 161 с.
14. Морозов, В.А. О формах существования примеси кислорода в жидких металлах / В.А. Морозов, А.Л. Шимкевич, Б.А. Шматко // Сборник докладов конференции «Термодинамические и молекулярно-кинетические исследования металлических и шлаковых расплавов». – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. – С. 77-86.
15. Громов, Б.Ф. Физико-химические свойства расплавов свинец-висмут / Б.Ф. Громов, Б.А. Шматко // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 1996. – № 4. – С. 35-41.
16. Громов, Б.Ф. Кислородное ингибирование конструкционных материалов в расплавах эвтектики свинец-висмут и свинца / Б.Ф. Громов, Г.С. Ячменев, А.Е. Русанов // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 1999. – № 4. – С. 89-96.
17. Русанов, А.Е. Разработка и исследование оболочечных сталей для твэлов ЯЭУ с тяжелым теплоносителем / А.Е. Русанов, В.М. Троянов, Ю.С. Беломытцев, С.В. Шулепин // Сборник трудов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-1998), Обнинск, 5 – 9 октября 1998 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1999. – Т. 2. – С. 678-685.
18. Ячменев, Г.С. Проблемы коррозии конструкционных материалов в свинцово-висмутовом теплоносителе / Г.С. Ячменев, А.Е. Русанов, Б.Ф. Громов и др. // Сборник трудов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-1998), Обнинск, 5 – 9 октября 1998 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1999. – Т. 1. – С. 136-145.
19. Каштанов, А.Д. Коррозионно-механические характеристики стали разных классов в контакте с тяжелыми теплоносителями / А.Д. Каштанов, В.Г. Марков, В.А. Яковлев // Сборник докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» (Теплофизика-2010), Обнинск, 20 – 22 октября 2010 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2010. – С. 365-380.

20. Каштанов, А.Д. Обзор результатов работ по конструкционным материалам для реактора со свинцовым теплоносителем / А.Д. Каштанов, В.Г. Марков, В.А. Яковлев и др. // Сборник тезисов докладов XII международной конференции «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС», Санкт-Петербург, 5 – 8 июня 2012 г. – СПб: ЦНИИ КМ «Прометей», 2012. – Т. 2. – С. 219.

21. Русанов, А.Е. Результаты исследования коррозионной стойкости оболочек твэлов из стали ЭП823 после испытаний в потоке Рb теплоносителя / А.Е. Русанов, Г.А. Биржевой, О.Э. Левин и др. // Сборник докладов III международной научно-технической конференции «Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики», Москва, 6 – 9 октября 2014 г. – М.: НИКИЭТ, 2014. – Т. 1. – С. 421-432.

22. Асхадуллин, Р.Ш. Контроль и регулирование кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях для противокоррозионной защиты сталей / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, В.И. Рачков и др. // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т. 54. – № 4. – С. 595-604 (вклад соискателя – 60 %).

23. Зефирова, А.П. Термодинамические свойства неорганических веществ / А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 233 с.

24. Шматко, Б.А. Комплексная диагностика неизотермических свинцовых циркуляционных стендов методами активометрии / Б.А. Шматко, В.М. Троянов, А.Е. Русанов // Сборник тезисов докладов конференции «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов» (Теплофизика-2002), Обнинск, 29 – 31 октября 2002 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2002. – Т. 1. – С. 27-29.

25. Шматко, Б.А. Структура окислительного потенциала в потоке свинца в момент регулирования активности кислорода / Б.А. Шматко, А.Е. Русанов // Сборник тезисов докладов конференции «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов» (Теплофизика-2002), Обнинск, 29 – 31 октября 2002 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2002. – Т. 1. – С. 176-178.

26. Gulevsky, V.A. Hydrodynamic problems of heavy liquid metal coolant technology in loop-type and monoblock-type reactor installation / V.A. Gulevsky, Yu.I. Orlov, A.D. Efanov et al. // Nuclear Engineering and Design. – 2007. – Vol. 236. – Iss. 15-17. – Pp. 1829-1837.

Гулевский, В.А. Гидродинамические проблемы технологии ТЖМТ в РУ петлевой и моноблочной конструкций / В.А. Гулевский, Ю.И. Орлов, А.Д. Ефанов и др. // Ядерная инженерия и проектирование. – 2007. – Т. 236. – Вып. 15-17. – С. 1829-1837.

27. Гулевский, В.А. Перспективные методы контроля состояния тяжелых теплоносителей / В.А. Гулевский, П.Н. Мартынов, Ю.И. Орлов и др. // Сборник тезисов докладов

конференции «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов» (Теплофизика-2002), Обнинск, 29 – 31 октября 2002 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2002. – Т. 1. – С. 190-192.

28. Гулевский, В.А. Обобщение результатов экспериментальных исследований поведения примеси кислорода в циркуляционных контурах с тяжелыми теплоносителями / В.А. Гулевский, П.Н. Мартынов, Ю.И. Орлов и др. // Сборник тезисов докладов конференции «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов» (Теплофизика-2002), Обнинск, 29 – 31 октября 2002 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2002. – Т. 1. – С. 163-164.

29. Громов, Б.Ф. Проблемы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (свинец-висмут, свинец) / Б.Ф. Громов, Ю.И. Орлов, П.Н. Мартынов, В.А. Гулевский // Сборник трудов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-1998), Обнинск, 5 – 9 октября 1998 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1999. – Т. 1. – С. 92-106.

30. Гулевский, В.А. Применение смесей водорода и водяного пара в технологии тяжелых теплоносителей / В.А. Гулевский, П.Н. Мартынов, Ю.И. Орлов, М.Е. Чернов // Сборник трудов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-1998), Обнинск, 5 – 9 октября 1998 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1999. – Т. 2. – С. 712-719.

31. Кумаев, В.Я. Разработка кода MASKA-LM для моделирования процессов тепломассопереноса и коррозии сталей в ЯЭУ с жидкометаллическими теплоносителями / В.Я. Кумаев, А.А. Лебезов, И.В. Пышин // Сборник докладов международного семинара «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы)». Нальчик, 11 – 15 июня 2001 г. – Нальчик: КБГУ, 2001. – С. 151-156.

32. Кумаев, В.Я. MASKA-LM - код для расчета массопереноса примесей в жидкометаллических контурах / В.Я. Кумаев, А.А. Лебезов, В.В. Алексеев, И.В. Пышин // Сборник тезисов докладов отраслевой конференции «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов» (Теплофизика-2002), Обнинск, 29 – 31 октября 2002 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2002. – Т. 2. – С. 295-298.

33. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, № 2019661822, Российская Федерация. MASKA-LM 3.1: № заявки 2019660481: опубл. (зарег.) 09.09.2019 / В.Я. Кумаев, О.И. Ачаковский, А.В. Авдеенков; заявитель – АО «ГНЦ РФ – ФЭИ». – 1 с.

34. Боришанский, В.М. Жидкометаллические теплоносители / В.М. Боришанский, С.С. Кутателадзе, И.И. Новиков. – М.: Атомиздат, 1967. – 301 с.

35. Рыжов, С.Б. Конструкционные материалы элементов активной зоны и первого контура реакторной установки СВБР-100 / С.Б. Рыжов, А.Е. Русанов, Г.П. Карзов и др. //

Вопросы атомной науки и техники. Серия: Обеспечение безопасности АЭС. – 2009. – № 24. – С. 123-131.

36. Горынин, И.В. Конструкционные материалы для атомных реакторов с жидкометаллическим теплоносителем в виде свинца и сплава свинец–висмут / И.В. Горынин, Г.П. Карзов, В.Г. Марков и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1999. – № 9. – С. 20-24.

37. Каштанов, А.Д. Разработка и обоснование рекомендаций для выбора конструкционных сталей теплообменного оборудования реакторов на быстрых нейтронах с тяжелыми теплоносителями: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Каштанов Александр Дмитриевич. – СПб, 2010. – 19 с.

38. Askhadullin, R.Sh. Strategies of maintaining appropriate technology of heavy liquid metal coolants in advanced nuclear power plants [Electronic resource] / R.Sh. Askhadullin, A.Yu. Legkikh, A.N. Storozhenko, V.V. Ulyanov // Papers of International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles «Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development» (FR17), Yekaterinburg, Russian Federation, 26 – 29 June 2017. – Access mode: <http://IAEA-CN245-393>.

Асхадуллин, Р.Ш. Комплекс мер для обеспечения технологии тяжелого жидкометаллического теплоносителя в перспективных ядерных энергетических установках [Электронный ресурс] / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, А.Н. Стороженко, В.В. Ульянов // Труды международной конференции по быстрым реакторам и их топливным циклам «Следующее поколение ядерных систем для устойчивого развития» (FR17), Екатеринбург, Российская Федерация, 26 – 29 июня 2017 г. – Режим доступа: <http://IAEA-CN245-393> (дата обращения – 03.12.2021). (Вклад соискателя – 60 %).

39. Патент № 2542329, Российская Федерация, МПК G21C 1/03. Способ внутриконтурной пассивации стальных поверхностей ядерного реактора / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, К.Д. Иванов и др. – № 2013143712/07: заявл. 30.09.2013: опубл. 20.02.2015: бюл. № 5. (Вклад соискателя – 15 %).

40. Патент № 2543573 C1, Российская Федерация, МПК C23C 22/00; C23F 11/00. Способ внутриконтурной пассивации стальных поверхностей ядерного реактора на быстрых нейтронах / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко и др. – № 2013154531/02: заявл. 10.12.2013: опубл. 10.03.2015: бюл. № 7. (Вклад соискателя – 15 %).

41. Субботин, В.И. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей / В.И. Субботин, М.Н. Ивановский, М.Н. Арнольдов. – М.: Атомиздат, 1970. – 295 с.

42. Козлов, Ф.А. Жидкометаллические теплоносители ЯЭУ. Очистка от примесей и их контроль / Ф.А. Козлов, Л.Г. Волчков, Э.К. Кузнецов, В.В. Матюхин – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 127 с.
43. Безносков, А.В. Анализ методов и устройств контроля примесей в системах со свинцовым теплоносителем / А.В. Безносков, В.Е. Серов, В.А. Гулевский, Ю.И. Орлов // Сборник тезисов докладов межведомственной конференции «Теплогидравлические и физико-химические процессы переноса примесей в теплоносителях (применительно к ВВЭР, БН и другим реакторам)» (Теплофизика-1993), Обнинск, 19 – 21 октября 1993 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1993. – С. 22-24.
44. Карабаш, А.Г. Химико-спектральный метод анализа примесей в свинце / А.Г. Карабаш // Аналитическая химия. – 1960. – Т. 15. – № 5. – С. 623-627.
45. Богданович, Н.Г. Развитие методов контроля состава тяжелых теплоносителей на основе современного химико-аналитического оборудования / Н.Г. Богданович, Р.Ш. Асхадуллин, С.Н. Скоморохова и др. // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2012), Обнинск, 24 – 26 октября 2012 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2012. – С. 197-199. (Вклад соискателя – 20 %).
46. Шматко, Б.А. Диагностика коррозии и контроль технологических процессов методами активометрии в теплоносителе свинец-висмут / Б.А. Шматко, А.Л. Шимкевич, В.А. Блохин // Сборник трудов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-1998), Обнинск, 5 – 9 октября 1998 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1999. – Т. 2. – С. 741-746.
47. Чернов, Е.И. Высокотемпературные газоанализаторы на основе твердоэлектродных сенсоров (опыт разработки и внедрение в производство) / Е.И. Чернов, А.В. Бабошин, М.Е. Чернов // Сборник тезисов докладов конференции «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Обнинск, 28-29 сентября 2000 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2000. – С. 47-50.
48. Чернов, М.Е. Датчик капсульного типа для контроля кислорода в контурах ЯЭУ с теплоносителями свинец и свинец-висмут: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.03 / Чернов Михаил Ефимович. – Обнинск, 2005. – 173 с.
49. Караваев, Ю.Н. Твердые электролиты для кислородных датчиков / Ю.Н. Караваев, А.Д. Неймулин, С.Ф. Пальгуев // Сборник тезисов докладов всесоюзного симпозиума «Твердые электролиты и их аналитическое применение». – Ангарск, 1981. – С. 7.

50. Лузин, В.П. Кислородные зонды в сталеплавильном производстве / В.П. Лузин, И.В. Зинковский, В.В. Покидышев, А.А. Иванов. – М.: Металлургия, 1989. – 144 с.
51. Амназаров, А.А. Место твердых электролитов в аналитическом приборостроении при определении O_2 в газах / А.А. Амназаров // Сборник тезисов докладов всесоюзного симпозиума «Твердые электролиты и их аналитическое применение». – Ангарск, 1981. – С. 5.
52. Кунин, Л.Л. Использование твердых электролитов при аналитических измерениях / Л.Л. Кунин // Журнал аналитической химии. – 1973. – № 28. – С. 353-357.
53. Littlewood, R. A review of EMF methods for oxygen determination in molten metals / R. Littlewood // Canadian metallurgical Quarterly. – 1966. – Vol. 5. – No 1. – Pp. 1-17.
- Литтлвуд, Р. Обзор методов ЭДС для определения кислорода в расплавленных металлах / Р. Литтлвуд // Канадский металлургический ежеквартальный отчет. – 1966. – Т.5. – № 1. – С. 1-17.
54. Явойский, В.И. Окисленность стали и методы ее контроля / В.И. Явойский, В.П. Лузгин, А.Ф. Вишкарев. – М.: Металлургия, 1970. – 284 с.
55. Janke, D. Electrolytische desoxidation von eisen schmelzen / D. Janke // Arch. Eisenhüttenw. – 1978. – Vol. 49. – No 5. – Pp. 217-224.
- Янке, Д. Электролитическое раскисление расплавленного железа / Д. Янке // Арх. Эйзенхюттенв. – 1978. – Т. 49. – № 5. – С. 217-224.
56. Iwase, M. Electrochemical measurement of oxygen in liquid nickel / M. Iwase, S. Miki, T. Mori // Chem. thermodyn. – 1979. – Vol. 11. – No 4. – Pp. 307-315.
- Ивасе, М. Электрохимическое измерение кислорода в жидком никеле / М. Ивасе, С. Мики, Т. Мори // Химическая термодинамика. – 1979. – Т.11. – № 4. – С. 307-315.
57. Kiukkola, K. Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes / K. Kiukkola, C. Wagner // Electrochem. Soc. – 1957. – Vol. 104. – No 6. – Pp. 379-387.
- Кьюккола, К. Измерения на гальванических ячейках с использованием твердых электролитов / К. Кьюккола, К. Вагнер // Электрохимическое общество. – 1957. – Т. 104. – № 6. – С. 379-387.
58. Goto Matsushita, Y. The application of the oxygen concentration cell with the ZrO_2 -CaO solid electrolyte to the thermodynamic and kinetic studies at high temperature / Y. Goto Matsushita // Electrochem. Soc. Japan. – 1967. – Vol. 35. – No 1. – Pp. 1-7.
- Гото Мацушита, Ю. Применение кислородной концентрационной ячейки с твердым электролитом ZrO_2 -CaO для термодинамических и кинетических исследований при высокой температуре / Ю. Гото Мацушита // Японское электрохимическое общество. – 1967. – Т. 35. – № 1. – С. 1-7.

59. Третьяков, Ю.Д. Термодинамика ферритов / Ю.Д. Третьяков. – Л.: Химия, 1967. – 304 с.
60. Гейдерих, В.А. Применение метода электродвижущих сил для исследования термодинамических свойств соединений переменного состава / В.А. Гейдерих, А.В. Никольская, И.А. Васильева. – В кн.: Соединения переменного состава. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1969. – С. 210-261.
61. Третьяков, Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Ю.Д. Третьяков. – М.: МГУ, 1974. – 364 с.
62. Асхадуллин, Р.Ш. Анализ современного состояния работ по технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (Pb, Pb-Bi) / Р.Ш. Асхадуллин, В.А. Гулевский, К.Д. Иванов и др. // Сборник статей к 65-летию создания теплофизического отдела ФЭИ. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2019. – С. 118-130. (Вклад соискателя – 60 %).
63. Громов, Б.Ф. Окислительный потенциал расплавов свинец-висмут / Б.Ф. Громов, Б.А. Шматко // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 1997. – № 6. – С. 14.
64. Мартынов, П.Н. Анализ современного состояния технологии свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей / П.Н. Мартынов, В.И. Рачков, Р.Ш. Асхадуллин и др. // Атомная энергия. – 2014. – Т. 116. – № 4. – С. 234-240. (Вклад соискателя – 40 %).
65. Куликов, И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
66. Лаврова, О.В. Термодинамические аспекты процесса окисления металлических примесей и поверхностей сталей в расплавах тяжелых жидких металлов / О.В. Лаврова, А.Ю. Легких, А.Н. Стороженко // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2016. – № 4. – С. 102-113.
67. Ульянов, В.В. Водородная очистка ТЖМТ / В.В. Ульянов, П.Н. Мартынов, В.А. Гулевский В.А. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2015. – № 2. – С. 88-94.
68. Иванов, К.Д. Источники примесей в теплоносителях Pb и Pb-Bi / К.Д. Иванов, О.В. Лаврова, П.А. Юдинцев, С.-А.С. Ниязов // Сборник докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители» (Теплофизика-2010), Обнинск, 20 – 22 октября 2010 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2010. – С. 68-76.
69. Askhadullin, R.Sh. Sensors to control dissolved oxygen concentration in heavy liquid metal coolants [Electronic resource] / R.Sh. Askhadullin, A.N. Storozhenko, V.M. Shelemetiev et al. // Papers of International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles «Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development» (FR17), Yekaterinburg, Russian Federation, 26 – 29 June 2017. – Access mode: <http://IAEA-CN245-448>.

Асхадуллин, Р.Ш. Сенсоры для контроля концентрации растворенного кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях [Электронный ресурс] / Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко, В.М. Шелеметьев и др. // Труды международной конференции по быстрым реакторам и их топливным циклам «Следующее поколение ядерных систем для устойчивого развития» (FR17), Екатеринбург, Российская Федерация, 26 – 29 июня 2017 г. – Режим доступа: <http://IAEA-CN245-448> (дата обращения – 03.12.2021). (Вклад соискателя – 35 %).

70. Мартынов, П.Н. Особенности использования железооксидных электродов сравнения в твердоэлектrolитных датчиках контроля термодинамической активности кислорода / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, К.Д. Иванов, М.Е. Чернов // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2012. – № 3. – С. 62-67. (Вклад соискателя – 25 %).

71. Асхадуллин, Р.Ш. Современное состояние разработок датчиков активности кислорода для реакторных установок с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем / Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко, В.М. Шелеметьев и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2017. – Специальный выпуск. – С. 12-19. (Вклад соискателя – 35 %).

72. Горелов, И.Н. Твердоэлектrolитные приборы для контроля примеси кислорода в жидких металлах и газах / И.Н. Горелов, А.Н. Рыжков, Б.А. Шматко // Сборник тезисов докладов межведомственной конференции «Теплогидравлические и физико-химические процессы переноса примесей в теплоносителях (применительно к ВВЭР, БН и другим реакторам)» (Теплофизика-1993), Обнинск, 19 – 21 октября, 1993 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1993. – С. 131.

73. Блохин, В.А. Опыт создания и эксплуатации твердоэлектrolитных активометров кислорода в теплоносителе свинец-висмут / В.А. Блохин, Е.Г. Будылов, Р.И. Великанович и др. // Сборник докладов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-1998), Обнинск, 5 – 9 октября 1998 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1999. – Т. 2. – С. 631-633.

74. Козлов, Ф.А. Электрохимическая ячейка для измерения активности кислорода в натрия / Ф.А. Козлов, Э.К. Кузнецов, Т.А. Воробьева и др. // Атомная энергия. – 1981. – Т. 51. – № 2. – С. 99-101.

75. Мартынов, П.Н. Капсульные твердоэлектrolитные датчики для контроля кислорода в жидкостях и газах / П.Н. Мартынов, М.Е. Чернов, В.М. Шелеметьев // Новые промышленные технологии. – 2004. – № 3. – С. 26-29.

76. Мартынов, П.Н. Состояние разработок твердоэлектrolитных датчиков кислорода в ТЖМТ применительно к моноблочным реакторным установкам / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко и др. // Сборник докладов научно-технической конференции

«Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2013), Обнинск, 30 октября – 1 ноября 2013 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – С. 535-540. (Вклад соискателя – 25 %).

77. Асхадуллин, Р.Ш. Современное состояние разработок датчиков активности кислорода для реакторных установок с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем / Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко, В.М. Шелеметьев и др. // Сборник тезисов докладов отраслевого семинара «Актуальные вопросы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей РУ на быстрых нейтронах», Обнинск, 7 декабря 2017 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2017. – С. 6. (Вклад соискателя – 30 %).

78. Мартынов, П.Н. Особенности метрологической поверки датчиков активности в жидкометаллических теплоносителях / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко и др. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2012. – № 3. – С. 68-74. (Вклад соискателя – 20 %).

79. Асхадуллин, Р.Ш. Синтез наноструктурных материалов из металлических расплавов и перспективы их использования в различных областях науки и техники / Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Осипов // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2014. – № 2. – С. 35-42. (Вклад соискателя – 90 %).

80. Асхадуллин, Р.Ш. Жидкометаллическая технология синтеза наноструктурного аэрогеля $AlOON$ и перспективы его использования в ЯЭУ / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.А. Осипов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2015. – № 4. – С. 28-39. (Вклад соискателя – 85 %).

81. Садовничий, Р.П. Контроль содержания кислорода в ТЖМТ. Проблемы и решения / Р.П. Садовничий, П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2015. – № 3. – С. 115-120. (Вклад соискателя – 25 %).

82. Садовничий, Р.П. Контроль содержания кислорода в ТЖМТ. Проблемы и решения / Р.П. Садовничий, П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин и др. // Сборник трудов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2013), Обнинск, 23 – 25 сентября 2013 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – Т. 2. – С. 577-581. (Вклад соискателя – 25 %).

83. Патент № 2298176, Российская Федерация, МПК G01N 27/406. Твердоэлектролитный датчик концентрации кислорода и способы его изготовления / П.Н. Мартынов, М.Е. Чернов, В.А. Гулевский. – № 2004122556/28: заявл. 23.07.2004; опубл. 27.04.2007; бюл. № 12.

84. Патент № 2584378, Российская Федерация, МПК G01N 27/411. Способ измерения термодинамической активности кислорода в расплавах жидких металлов / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко и др. – № 2014151438/28: заявл. 19.12.2014; опубл. 20.05.2016; бюл. № 14. (Вклад соискателя – 20 %).

85. Патент № 2545517, Российская Федерация, МПК G21C 17/025. Ядерный реактор с жидкометаллическим теплоносителем, система для контроля термодинамической активности кислорода в таких реакторах и способ контроля термодинамической активности кислорода / Р.Ш. Асхадуллин, К.Д. Иванов, П.Н. Мартынов, А.Н. Стороженко. – № 2013150258/07: заявл. 12.11.2013; опубл. 10.04.2015; бюл. № 10. (Вклад соискателя – 25 %).

86. Асхадуллин, Р.Ш. Комплекс мер для обеспечения технологии тяжелого жидкометаллического теплоносителя в перспективных ядерных энергетических установках [Электронный ресурс] / Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко, В.В. Ульянов, А.Ю. Легких // Вторые Доллежалевские чтения. Сборник лекций и презентаций. – М.: НИКИЭТ, 2018. – Электронное издание на CD-диске. (Вклад соискателя – 60 %).

87. Мартынов, П.Н. Контроль и регулирование содержания кислорода в свинцовом теплоносителе для обеспечения противокоррозионной защиты оборудования 1 контура РУ БРЕСТ-ОД-300 [Электронный ресурс] / П.Н. Мартынов, А.Ю. Легких // Материалы научно-практической конференции «Проектное направление «ПРОРЫВ», Яхонты, 3 – 4 апреля 2015 г. – Режим доступа: <http://www.innov-rosatom.ru/events/172/> (дата обращения – 17.04.2017).

88. Свидетельство об утверждении типа средств измерений ОС.С.31.098.А № 76011, Российская Федерация. Датчики термодинамической активности кислорода (ДАК) / Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 3291 от 24.12.2019.

89. Асхадуллин, Р.Ш. Методы регулирования содержания кислорода в ТЖМТ / Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко, А.Ю. Легких // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2017. – Специальный выпуск. – С. 32-43. (Вклад соискателя – 60 %).

90. Askhadullin, R.Sh. Methods of controlling concentration of oxygen dissolved in heavy liquid metal coolants (lead and lead-bismuth) of nuclear reactors and test facilities [Electronic resource] / R.Sh. Askhadullin, A.Yu. Legkikh, A.A. Simakov et al. // Papers of International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles «Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development» (FR17), Yekaterinburg, Russian Federation, 26 – 29 June, 2017. – Access mode: <http://IAEA-CN245-392>.

Асхадуллин, Р.Ш. Методы регулирования концентрации растворенного кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях (свинец, свинец-висмут) ядерных реакторов и исследовательских установок [Электронный ресурс] / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, А.А. Симаков и др. // Труды международной конференции по быстрым реакторам и их топливным циклам «Следующее поколение ядерных систем для устойчивого развития» (FR17), Екатеринбург, Российская Федерация, 26 – 29 июня 2017 г. – Режим доступа: <http://IAEA-CN245-392> (дата обращения – 03.12.2021). (Вклад соискателя – 60 %).

91. Иванов, К.Д. Опыт решения вопросов технологии теплоносителя свинец-висмут при эксплуатации установок АПЛ второго поколения / К.Д. Иванов, П.Н. Мартынов // Сборник трудов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-1998), Обнинск, 5 – 9 октября 1998 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1999. – Т. 2. – С. 709-711.

92. Фомин, А.С. Результаты разработок устройств ввода газовых реагентов в поток ТЖМТ применительно к исследовательским стендам и реакторным установкам баковой компоновки / А.С. Фомин, В.В. Ульянов, Р.Ш. Асхадуллин и др. // Сборник докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2013), Обнинск, 30 октября – 1 ноября 2013 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – С. 503-506. (Вклад соискателя – 20 %).

93. Мартынов, П.Н. Процессы шлакообразования в свинец-висмутовом контуре. Предупреждение и ликвидация критических ситуаций / П.Н. Мартынов, Ю.И. Орлов // Сборник трудов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-1998), Обнинск, 5 – 9 октября 1998 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 1999. – Т.2. – С. 608-612.

94. Мартынов, П.Н. Анализ средств «твердофазного» регулирования кислородного потенциала в ТЖМТ / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, А.А. Симаков // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2015. – № 3. – С. 79-84. (Вклад соискателя – 45 %).

95. Мартынов, П.Н. Регулирование кислородного потенциала свинцового теплоносителя массообменными аппаратами с твердофазным источником кислорода / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. // Сборник тезисов докладов межотраслевой конференции «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов» (Теплофизика-2002), Обнинск, 29 – 31 октября 2002 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2002. – С. 185-187. (Вклад соискателя – 35 %).

96. Асхадуллин, Р.Ш. Регулирование термодинамической активности кислорода в свинцовом и свинцово-висмутовом теплоносителях методом растворения оксидов / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.А. Симаков и др. // Сборник тезисов докладов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2003), Обнинск, 11 – 12 декабря 2003 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2003. – С. 77-78. (Вклад соискателя – 40 %).

97. Мартынов, П.Н. Твердофазный метод регулирования заданной термодинамической активности кислорода в свинцовом теплоносителе / П.Н. Мартынов, Ю.И. Орлов, Р.Ш. Асхадуллин и др. // Труды международного семинара «Теплофизические свойства

веществ», Нальчик, 11 – 15 июня 2001 г. – Нальчик: КБГУ, 2001. – С. 120-124. (Вклад соискателя – 30 %).

98. Мартынов, П.Н. Твердофазная технология регулирования кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. // Новые промышленные технологии. – 2004. – № 3. – С. 30-34. (Вклад соискателя – 40 %).

99. Мартынов, П.Н. Твердофазная технология регулирования кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2007. – № 1. – С. 145-151. (Вклад соискателя – 45 %).

100. Симаков, А.А. Твердофазные окислители теплоносителей Pb-Bi и Pb для формирования и сохранения противокоррозионных пленок на сталях / А.А. Симаков, Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких // Сборник докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители» (Теплофизика-2010), Обнинск, 20 – 22 октября 2010 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2010. – С. 78-89. (Вклад соискателя – 40 %).

101. Асхадуллин, Р.Ш. Технология обеспечения заданного кислородного режима в теплоносителе первого контура РУ с ТЖМТ / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.Н. Стороженко и др. // Сборник докладов международной научно-технической конференции «Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики» (МНТК-2014), Москва, 7 – 10 октября 2014 г. – М.: НИКИЭТ, 2014. – Т. 1. – С. 455-461. (Вклад соискателя – 60 %).

102. Легких, А.Ю. Средства реализации кислородной технологии защиты конструкционных сталей от коррозии в первом контуре ЯЭУ с ТЖМТ / А.Ю. Легких, Р.П. Садовничий, П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин [Электронный ресурс] // Материалы конференции «Научно-техническая конференция молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам», Подольск, 25 – 26 марта 2015 г. – Подольск: ОКБ «ГИДРОПРЕСС», 2015. – Электронное издание на CD-диске. (Вклад соискателя – 25 %).

103. Патент № 2547104, Российская Федерация, МПК B01J 8/00, B01F 1/00. Массообменный аппарат / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков, А.Ю. Легких. – № 2013139258/05: заявл. 26.08.2013; опубл. 20.03.2015; бюл. № 7. (Вклад соискателя – 25 %).

104. Патент № 2510291, Российская Федерация, МПК B01J 8/00, B01F 1/00. Массообменный аппарат с дискретной подачей газовой среды / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. – № 2011153922/05: заявл. 29.12.2011; опубл. 10.07.2013; бюл. № 19. (Вклад соискателя – 20 %).

105. Патент № 2481140, Российская Федерация, МПК B01D 3/00. Массообменный аппарат с непрерывной подачей газовой среды / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. – № 2011153921/02: заявл. 29.12.2011; опубл. 10.05.2013; бюл. № 13. (Вклад соискателя – 20 %).

106. Патент РФ № 2246561, Российская Федерация, МПК C23F 11/00. Способ поддержания коррозионной стойкости стального циркуляционного контура со свинецсодержащим теплоносителем и массообменное устройство для его реализации (варианты) / Ю.М. Сысоев, П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков. – № 2003126886/02: заявл. 03.09.2003; опубл. 20.02.2005: бюл. № 5. (Вклад соискателя – 25 %).

107. Патент № 2566087, Российская Федерация, МПК G21C 15/00. Способ и устройство регулирования концентрации кислорода в реакторной установке и ядерная реакторная установка / П.Н. Мартынов, К.Д. Иванов, Р.Ш. Асхадуллин и др. – № 2014123858/07: заявл. 11.06.2014; опубл. 20.10.2015: бюл. № 29. (Вклад соискателя – 15 %).

108. Патент № 2590895, Российская Федерация, МПК G21C 17/025, G21C 15/247. Способ и система регулирования концентрации кислорода и водорода в реакторной установке и ядерная реакторная установка / П.Н. Мартынов, К.Д. Иванов, Р.Ш. Асхадуллин и др. – № 2014144533/07: заявл. 07.11.2014; опубл. 10.07.2016: бюл. № 19. (Вклад соискателя – 12,5 %).

109. Аксельруд, Д.А. Растворение твердых веществ / Д.А. Аксельруд, А.Д. Молчанов. – М.: Химия, 1977. – 272 с.

110. Alcock, C.B. Thermodynamics and solubility of oxygen in liquid metals from E.M.F. measurements involving solid electrolytes / C.B. Alcock, T.N. Belford // Transactions of Faraday Society. – 1964. – Vol. 60. – No 497. – Pp. 822-835.

Аллок, Ч.Б. Термодинамика и растворимость кислорода в жидких металлах по результатам измерений ЭДС с использованием твердых электролитов / Ч.Б. Аллок, Т.Н. Белфорд // Труды Общества Фарадея. – 1964. – Т. 60. – № 497. – С. 822-835.

111. Ganesan, R. Diffusivity, activity and solubility of oxygen in liquid lead and lead-bismuth eutectic alloy by electrochemical methods / R. Ganesan, T. Gnanasekaran, R.S. Srinivasa // Nuclear materials. – 2006. – № 349. – Pp. 133-149.

Ганесан, Р. Диффузия, активность и растворимость кислорода в жидком свинце и эвтектическом сплаве свинец-висмут по результатам электрохимических методов / Р. Ганесан, Т. Гнанасекаран, Р.С. Сриниваса // Ядерные материалы. – 2006. – № 349. – С. 133-149.

112. Isecke, B. Equilibria studying the bismuth-, antimony- and lead-oxygen systems: dissertation / B. Isecke. – Berlin. – 1977. – 125 p.

Исеке, Б. Изучение равновесий в системах висмут-, сурьма- и свинец-кислород: диссертация / Б. Исеке. – Берлин. – 1977. – 125 с.

113. Родигина, Э.Н. Калометрические измерения растворимости кислорода в расплавах свинца и эвтектического сплава свинец-висмут / Э.Н. Родигина, К.З. Гомельский, В.Ф. Лугинина // Журнал физической химии. – 1961. – Т. 35. – № 9. – С. 119-128.

114. Шанк, Ф. Структуры двойных сплавов / Ф. Шанк. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
115. Мартынов, П.Н. Растворимость кислорода в расплавах свинца и свинца-висмута / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, Г.В. Гулевский, А.Ю. Чабань // Труды X Российской конференции «Металлургия расплавов и шлаков», Екатеринбург – Челябинск, 26 – 29 ноября 2001 г. – Челябинск: ЮУрГУ, 2001. – Т. 2. – С. 51-54. (Вклад соискателя – 45 %).
116. Мартынов, П.Н. Современные вопросы и задачи технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (свинец, свинец-висмут) / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, Ю.И. Орлов, А.Н. Стороженко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2015. – № 2. – С. 60-69. (Вклад соискателя – 40 %).
117. Гулевский, Г.В. Растворение оксида свинца в жидком свинце реакторов / Гулевский Г.В., Асхадуллин Р.Ш., Мартынов П.Н. и др. // Сборник тезисов докладов Российской межотраслевой конференции «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов» (Теплофизика-2002), Обнинск, 29 – 31 октября 2002 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2002. – С. 160-162. (Вклад соискателя – 40 %).
118. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1995. – 368 с.
119. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
120. Аэров, М.Э. Аппараты со стационарным зернистым слоем: гидравлические и тепловые основы работы / М.Э. Аэров, О.М. Тодес, Д.А. Наринский. – Л.: Химия, 1979. – 176 с.
121. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. – М.: Химия, 1968. – 847 с.
122. Идельчик, И.Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям / И.Е. Идельчик. – М.: Машиностроение, 1975. – 559 с.
123. Асхадуллин, Р.Ш. Результаты измерения гидравлического сопротивления зернистого слоя оксида свинца в потоке свинцово-висмутного теплоносителя / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, А.А. Симаков, Е.В. Гавриков // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2014. – № 1. – С. 48-53. (Вклад соискателя – 40 %).
124. Асхадуллин, Р.Ш. Результаты измерения гидравлического сопротивления зернистого слоя оксида свинца в потоке свинцово-висмутного теплоносителя / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, А.А. Симаков, Е.В. Гавриков // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2014), Обнинск, 14 – 17 октября 2014 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – С. 89. (Вклад соискателя – 40 %).

125. Асхадуллин, Р.Ш. Способы ввода растворенного кислорода в свинцовый теплоноситель / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких // Сборник докладов конференции «Инновации в атомной энергетике» (МНТК-2017), Москва, 23 – 24 мая 2017 г. – М.: НИКИЭТ, 2017. – С. 1078-1089. (Вклад соискателя – 70 %).

126. Асхадуллин, Р.Ш. Твердофазные окислители теплоносителей Pb-Bi и Pb для формирования и сохранения противокоррозионных пленок на сталях / Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков, А.Ю. Легких // Новые промышленные технологии. – 2011. – № 1. – С. 33-39. (Вклад соискателя – 65 %).

127. Симаков, А.А. Разработка и экспериментальная эксплуатация массообменных аппаратов для обеспечения заданного кислородного режима в теплоносителях на основе свинца / А.А. Симаков, П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Обеспечение безопасности АЭС. – 2004. – № 4. – С. 200-206. (Вклад соискателя – 30 %).

128. Симаков, А.А. Разработка и экспериментальная эксплуатация массообменных аппаратов для обеспечения заданного кислородного режима в теплоносителях на основе свинца / А.А. Симаков, П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин и др. // Сборник тезисов докладов международной конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2003), Обнинск, 11 – 12 декабря 2003 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2003. – С. 89-90. (Вклад соискателя – 30 %).

129. ТУ 26-1121-001-08624390-12. Гранулированный оксид свинца. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2012. – 12 с.

130. Легких, А.Ю. Разработка систем регулирования кислородного потенциала в ТЖМТ для обеспечения коррозионной стойкости сталей. Современное состояние и перспективы / А.Ю. Легких, П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «КОМАНДА-2015», Санкт-Петербург, 8 – 11 июня 2015 г. – СПб: Изд-во Политехнического университета, 2015. – С. 14-16. (Вклад соискателя – 33 %).

131. Асхадуллин, Р.Ш. Технология регулирования содержания кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях (Pb-Bi, Pb) методом управляемого растворения оксида свинца / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.А. Симаков и др. // Труды II международного семинара «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы, наносистемы)», Нальчик, 25 – 30 сентября 2006 г. – Нальчик: КБГУ, 2006. – С. 165-168. (Вклад соискателя – 60 %).

132. Martynov, P.N. Controlled oxide dissolution processes in Pb-Bi and Pb coolants and mass exchange apparatus for monitoring the oxygen regime [Electronic resource] / P.N. Martynov, R.Sh. Askhadullin, A.A. Simakov, V.Ya. Kumaev // Abstracts of the 11th International Topical Meeting on

Nuclear Reactor Thermal-Hydraulics (NURETH-11), Avignon, France, 2 – 6 October 2005. – CD-disk. – P. 208.

Мартынов, П.Н. Процессы управляемого растворения оксидов в теплоносителях Pb-Bi и Pb и массообменные аппараты для регулирования кислородного режима [Электронный ресурс] / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков, В.Я. Кумаев // Тезисы докладов 11 международной тематической встречи (конференции) по теплогидравлике ядерных реакторов (NURETH-11), Авиньон, Франция, 2 – 6 октября 2005 г. – CD-диск. – С. 208. (Вклад соискателя – 40 %).

133. Асхадуллин, Р.Ш. Научно-технические достижения в области технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, Р.П. Садовничий и др. // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения» (Теплофизика-2022), Обнинск, 14 – 16 сентября 2022 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2022. – С. 29. (Вклад соискателя – 60 %).

134. Мартынов, П.Н. Разработка конструкций массообменных аппаратов для регулирования концентрации кислорода в теплоносителе Pb-Bi (Pb) для различных исследовательских установок / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. // Сборник тезисов докладов III межотраслевой научно-практической конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2008), Обнинск, 15 – 19 сентября 2008 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2008. – С. 64-67. (Вклад соискателя – 40 %).

135. Мартынов, П.Н. Применение газлифта в тепломассообменных устройствах с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем / П.Н. Мартынов, Ю.М. Работяшкин, А.А. Симаков, Р.Ш. Асхадуллин, В.С. Федотовский // Сборник тезисов докладов межотраслевой тематической конференции «Теплогидравлические аспекты безопасности ЯЭУ с реакторами на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2005), Обнинск, 16 – 18 ноября 2005 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2005. – С. 110-112. (Вклад соискателя – 20 %).

136. Мартынов, П.Н. Опыт создания систем регулирования кислородного потенциала в ТЖМТ для исследовательских установок / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко и др. // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения» (Теплофизика-2015), Обнинск, 6 – 9 октября 2015 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2015. – С. 218-219. (Вклад соискателя – 40 %).

137. Martynov, P.N. Designing mass exchangers for control of oxygen content in Pb-Bi (Pb) coolants in various research facilities [Electronic resource] / P.N. Martynov, R.Sh. Askhadullin, A.A. Simakov et al. // Proceedings of the 17th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-17), Brussels, Belgium, 12 – 16 July 2009. – Access mode: <https://www.sci-hub.ru/10.1115/icone17-75506?ysclid>.

Мартынов, П.Н. Разработка массообменных устройств для управления содержанием кислорода в теплоносителях Pb-Bi (Pb) различных исследовательских установок [Электронный ресурс] / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. // Материалы 17 международной конференции по ядерной энергетике (ICONE-17), Брюссель, Бельгия, 12 – 16 июля 2009 г. – Режим доступа: <https://www.sci-hub.ru/10.1115/icone17-75506?ysclid> (дата обращения – 25.02.2025). (Вклад соискателя – 40 %).

138. Легких, А.Ю. Устройства для обеспечения заданного кислородного режима в первом контуре ЯЭУ с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем [Электронный ресурс] / А.Ю. Легких, П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков // Сборник трудов 14 отраслевой научно-технической конференции молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам, Подольск, 21 – 22 марта 2012 г. – Подольск: ОКБ «ГИДРОПРЕСС», 2012. – CD-диск. – С. 125-129. (Вклад соискателя – 30 %).

139. Асхадуллин, Р.Ш. Технология обеспечения заданного кислородного режима в перспективных проектах ЯЭУ с ТЖМТ / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.Ю. Легких, А.А. Симаков // Сборник трудов конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2013), Обнинск, 23 – 26 сентября 2013 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – Т. 2. – С. 431-435. (Вклад соискателя – 45 %).

140. Асхадуллин, Р.Ш. Анализ результатов эксплуатации исследовательских стендов с ТЖМТ / Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко, А.Ю. Легких и др. // Сборник тезисов докладов семинара «Актуальные вопросы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей РУ на быстрых нейтронах», Обнинск, 7 декабря 2017 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2017. – С. 19. (Вклад соискателя – 50 %).

141. Асхадуллин, Р.Ш. Научно-технические достижения в области технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, Р.П. Садовничий и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2022. – № 3. – С. 178-196. (Вклад соискателя – 50 %).

142. Асхадуллин, Р.Ш. Современное состояние и задачи разработок по технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (Pb, Pb-Bi) / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, В.В. Ульянов, И.А. Воронин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2021. – № 2. – С. 105-115. (Вклад соискателя – 60 %).

143. Асхадуллин, Р.Ш. Современное состояние и задачи разработок по технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (Pb, Pb-Bi) / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, В.В. Ульянов, И.А. Воронин // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения» (Теплофизика-2020), Обнинск, 23 – 25 сентября 2020 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2020. – С. 17. (Вклад соискателя – 60 %).

144. Асхадуллин, Р.Ш. Новые возможности и перспективы применения тяжелых теплоносителей Pb-Bi и Pb при использовании автоматизированной системы управления кислородным режимом (потенциалом) / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, П.Н. Мартынов, А.А. Симаков // Новые промышленные технологии. – 2011. – № 1. – С. 6-10. (Вклад соискателя – 65 %).

145. Мартынов, П.Н. Автоматическая система управления термодинамической активностью кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2009. – № 3. – С. 176-183. (Вклад соискателя – 35 %).

146. Асхадуллин, Р.Ш. Новые возможности и перспективы применения тяжелых теплоносителей Pb-Bi и Pb при использовании автоматизированной системы управления кислородным режимом (потенциалом) / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, П.Н. Мартынов, А.А. Симаков // Сборник докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» (Теплофизика-2010), Обнинск, 20 – 22 октября 2010 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2010. – С. 25-33. (Вклад соискателя – 65 %).

147. Мартынов, П.Н. Экспериментальные исследования усовершенствованного массообменного аппарата с твердофазным источником кислорода применительно к технологии теплоносителя 44,5 % Pb - 55,5 % Bi / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, А.А. Симаков // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2009. – № 4. – С. 161-168. (Вклад соискателя – 40 %).

148. Асхадуллин, Р.Ш. Результаты разработок устройств технологии ТЖМТ для поддержания заданного кислородного режима / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.Ю. Легких, Р.П. Садовничий // Сборник докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2013), Обнинск, 30 октября – 1 ноября 2013 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – С. 497-502. (Вклад соискателя – 60 %).

149. Асхадуллин, Р.Ш. Экспериментальные исследования характеристик усовершенствованного массообменного аппарата для обеспечения противокоррозионной защиты сталей в контурах с теплоносителем свинец-висмут / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, А.А.Симаков // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Эксперимент-2010», Нижний Новгород, 19 – 20 мая 2010 г. – Нижний Новгород: ОКБМ, 2010. – С. 26. (Вклад соискателя – 50 %).

150. Martynov, P.N. Creation of automatic system for monitoring, forecasting and control of condition of lead-bismuth (lead) coolant and surfaces of circuits of nuclear power plants [Electronic resource] / P.N. Martynov, R.Sh. Askhadullin, A.A. Simakov et al. // Proceedings of the 17th

International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-17), Brussels, Belgium, 12 – 16 July 2009. – Access mode: <https://www.sci-hub.ru/10.1115/icone17-75504?ysclid>.

Мартынов, П.Н. Создание автоматической системы контроля, прогнозирования и управления состоянием свинцово-висмутowego (свинцового) теплоносителя и поверхностей контура ядерных энергетических установок [Электронный ресурс] / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. / Материалы 17 международной конференции по ядерной энергетике (ICONE-17), Брюссель, Бельгия, 12 – 16 июля 2009 г. – Режим доступа: <https://www.sci-hub.ru/10.1115/icone17-75504?ysclid> (дата обращения – 25.02.2025). (Вклад соискателя – 35 %).

151. Мартынов, П.Н. Создание автоматизированной системы контроля, прогнозирования и управления состоянием свинцово-висмутowego (свинцового) теплоносителя и поверхностей контура ядерных энергетических установок / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. // Новые промышленные технологии. – 2008. – № 4. – С. 43-48. (Вклад соискателя – 40 %).

152. Асхадуллин, Р.Ш. Расчетная оценка изменения производительности массообменного аппарата за счет расходования запаса кислорода / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2019. – № 1. – С. 152-160. (Вклад соискателя – 65 %).

153. Асхадуллин, Р.Ш. Расчетно-экспериментальные исследования в обоснование массообменных аппаратов для обеспечения заданного кислородного режима в ТЖМТ (Pb, Pb-Bi) / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, В.И. Рачков, А.Ю. Легких // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2014. – № 1. – С. 160-171. (Вклад соискателя – 60 %).

154. Легких, А.Ю. Расчет массообменных аппаратов для обеспечения заданного кислородного режима в тяжелом жидкометаллическом теплоносителе / А.Ю. Легких, П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2013. – № 1. – С. 80-91. (Вклад соискателя – 33 %).

155. Легких, А.Ю. Расчет массообменного аппарата с твердофазным источником кислорода / А.Ю. Легких, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков, Ю.Е. Швецов // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2012), Обнинск, 24 – 26 октября 2012 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2012. – С. 152-153. (Вклад соискателя – 35 %).

156. Легких, А.Ю. Методика расчета массообменных аппаратов с твердофазным источником кислорода / А.Ю. Легких, Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов // Сборник докладов Всероссийской научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и

расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2011), Обнинск, 19 – 21 октября 2011 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2012. – Т.1. – С. 280-290. (Вклад соискателя – 40 %).

157. Асхадуллин, Р.Ш. Расчетная оценка изменения производительности массообменного аппарата за счет расходования запаса кислорода / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких // Сборник тезисов докладов V конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2018), Обнинск, 8 – 10 октября 2018 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2018. – С. 113-114. (Вклад соискателя – 65 %).

158. Апальнов, Е.А. Подходы к выбору конструкций массообменного аппарата с твердофазным источником растворенного кислорода для установок с ТЖМТ / Е.А. Апальнов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, Т.В. Махова // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения» (Теплофизика-2024), Обнинск, 16 – 19 апреля 2024 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2024. – С. 34-35. (Вклад соискателя – 45 %).

159. Апальнов, Е.А. Подходы к выбору конструкций массообменного аппарата с твердофазным источником растворенного кислорода для установок с ТЖМТ / Е.А. Апальнов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, Т.В. Махова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2024. – № 2. – С. 269-279. (Вклад соискателя – 45 %).

160. Легких, А.Ю. Обеспечение коррозионной стойкости сталей в тяжелых жидкометаллических теплоносителях / А.Ю. Легких, Р.Ш. Асхадуллин, Р.П. Садовничий // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2016. – № 1. – С. 138-148. (Вклад соискателя – 45 %).

161. Мартынов, П.Н. Создание автоматизированной системы контроля, прогнозирования и управления состоянием свинцово-висмутового (свинцового) теплоносителя и поверхностей контура ядерных энергетических установок / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. // Сборник тезисов докладов III межотраслевой научно-практической конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2008), Обнинск, 15 – 19 сентября 2008 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2008. – С. 24-27. (Вклад соискателя – 30 %).

162. Мартынов, П.Н. Система автоматического контроля, прогнозирования и управления состоянием тяжелого жидкометаллического теплоносителя для ЯЭУ «БРЕСТ», «СВБР» / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков и др. // Сборник докладов конференции «Ярмарка инновационных решений для АЭС-2006 и Новой технологической платформы», Москва, 24 апреля 2007 г. – М.: ЦНИИАтоминформ, 2007. – С. 124-127. (Вклад соискателя – 30 %).

163. Мартынов, П.Н. Создание кибернетической системы контроля, прогнозирования и управления состоянием свинцово-висмутового (свинцового) теплоносителя и поверхностей

контура ЯЭУ / П.Н. Мартынов, А.А. Симаков, Р.Ш. Асхадуллин и др. // Сборник тезисов докладов межотраслевой тематической конференции «Теплогидравлические аспекты безопасности ЯЭУ с реакторами на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2005), Обнинск, 16 – 18 ноября 2005 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2005. – С. 18-20. (Вклад соискателя – 30 %).

164. Асхадуллин, Р.Ш. Устройства с твердофазными окислителями для формирования и сохранения противокоррозионных пленок на сталях, контактирующих с теплоносителями Pb-Bi и Pb / Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Симаков, А.Ю. Легких, А.Ю. Чабань // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2011), Обнинск, 19 – 21 октября 2011 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2011. – С. 127-129. (Вклад соискателя – 40 %).

165. Асхадуллин, Р.Ш. Контроль и регулирование кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях для противокоррозионной защиты сталей / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.Ю. Легких, А.Н. Стороженко // Сборник тезисов докладов XIV международной конференции «Безопасность АЭС и подготовка кадров», Обнинск, 25 – 27 ноября 2015 г. Обнинск: ИАТЭ НИЯУ МИФИ, 2015. – С. 136-138. (Вклад соискателя – 55 %).

166. Асхадуллин, Р.Ш. Технология обеспечения заданного кислородного режима в перспективных проектах ЯЭУ с ТЖМТ / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.Ю. Легких, А.А. Симаков // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2015. – № 2. – С. 79-83. (Вклад соискателя – 55 %).

167. Мартынов, П.Н. Автоматизированная система управления термодинамической активностью кислорода в свинцовом и свинцово-висмутовом теплоносителях / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких и др. // Сборник научных трудов «Избранные труды ФЭИ». – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2009. – С. 188-191. (Вклад соискателя – 35 %).

168. Легких, А.Ю. Метод оценки коррозионно-эрозионного и вибрационного износа конструкционных материалов в циркуляционных контурах с теплоносителями Pb и Pb-Bi / А.Ю. Легких, Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.А. Симаков // Новые промышленные технологии. – 2011. – № 1. – С. 47-51. (Вклад соискателя – 40 %).

169. Легких, А.Ю. Метод оценки коррозионно-эрозионного и вибрационного износа конструкционных материалов в циркуляционных контурах с теплоносителями Pb и Pb-Bi / А.Ю. Легких, Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.А. Симаков // Сборник тезисов докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» (Теплофизика-2010), Обнинск, 20-22 октября 2010 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2010. – С. 174-175. (Вклад соискателя – 40 %).

170. Патент № 2596159, Российская Федерация, МПК G21C 17/022; G21C 15/247. Способ диагностики теплоносителя свинцово-висмутового быстрого реактора и диагностическая система для осуществления способа / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко, А.Ю. Легких. – № 2014150469/07: заявл.15.12.2014; опубл. 27.08.2016; бюл. № 24. (Вклад соискателя – 25 %).

171. Лаврова, О.В. Распределение кислорода в тяжелом жидкометаллическом теплоносителе при его циркуляции по неизотермическому контуру / О.В. Лаврова, К.Д. Иванов, С.В. Салаев, Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2017. – № 3. – С. 89-99. (Вклад соискателя – 20 %).

172. Асхадуллин, Р.Ш. Обеспечение технологии тяжелого жидкометаллического теплоносителя в реакторных установках нового поколения / Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко, В.П. Мельников и др. // Сборник тезисов докладов V конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2018), Обнинск, 8 – 10 октября 2018 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2018. – С. 24-25. (Вклад соискателя – 55 %).

173. Асхадуллин, Р.Ш. Обеспечение технологии тяжелого жидкометаллического теплоносителя в реакторных установках нового поколения / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, А.Н. Стороженко и др. // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения» (Теплофизика-2018), Обнинск, 16 – 18 мая 2018 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2018. – С. 16. (Вклад соискателя – 55 %).

174. Асхадуллин, Р.Ш. Комплекс мер для обеспечения технологии тяжелого жидкометаллического теплоносителя в перспективных ядерных энергетических установках / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, А.Н. Стороженко, В.В. Ульянов // Сборник тезисов докладов семинара «Актуальные вопросы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей РУ на быстрых нейтронах», Обнинск, 7 декабря 2017 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2017. – С. 4. (Вклад соискателя – 60 %).

175. Асхадуллин, Р.Ш. Методы регулирования содержания кислорода в ТЖМТ / Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко, А.Ю. Легких // Сборник тезисов докладов семинара «Актуальные вопросы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей РУ на быстрых нейтронах», Обнинск, 7 декабря 2017 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2017. – С. 9. (Вклад соискателя – 65 %).

176. Мартынов, П.Н. Средства обеспечения заданного кислородного режима в установках с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, Р.П. Садовничий // Сборник тезисов докладов V международной конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «КОМАНДА-2013», Санкт-Петербург, 4 – 7 июня 2013 г. – СПб: Изд-во Политехнического института. – С. 22-23. (Вклад соискателя – 40 %).

177. Мартынов, П.Н. Современные вопросы и задачи технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей ЯЭУ (свинец, свинец-висмут) / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, Ю.И. Орлов, А.Н. Стороженко // Сборник докладов конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2013), Обнинск, 23 – 25 сентября, 2013 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – Т. 1. – С. 42-51. (Вклад соискателя – 40 %).

178. Асхадуллин, Р.Ш. Разработка и обоснование конструкций массообменных аппаратов для регулирования окислительного потенциала в свинцово-висмутовом теплоносителе реакторных установок нового поколения / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2020. – № 2. – С. 173-183. (Вклад соискателя – 70 %).

179. Асхадуллин, Р.Ш. Оценка интенсивности процессов окисления конструкционных сталей первого контура ЯЭУ с тяжелыми теплоносителями / Р.Ш. Асхадуллин, К.Д. Иванов, В.М. Шелеметьев, Р.П. Садовничий // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2011. – № 4. – С. 121-128. (Вклад соискателя – 45 %).

180. Асхадуллин, Р.Ш. Вопросы создания массообменного аппарата для поддержания кислородного режима в I-м контуре реакторной установки «СВБР-100» / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.Ю. Легких и др. // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной школы «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах», Обнинск, 13 сентября 2010 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2010. – С. 39-40. (Вклад соискателя – 40 %).

181. Асхадуллин, Р.Ш. Жидкометаллическая технология получения наноструктурных материалов на примере аэрогеля оксида алюминия. Свойства материалов и области применения / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.А. Осипов // Сборник тезисов докладов XII международной конференции «NANO-2014», Москва, 13 – 18 июля 2014 г. – М.: МГУ, 2014. – С. 234-236. (Вклад соискателя – 75 %).

182. Асхадуллин, Р.Ш. Анализ свойств и обзор областей применения наноструктурного аэрогеля оксида алюминия / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.А. Осипов // Сборник тезисов докладов X международной конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», Анапа, 25 – 29 сентября 2012 г. – Ростов-н/Д.: Изд-во Южного федерального университета, 2012. – С.110-111. (Вклад соискателя – 80 %).

183. Асхадуллин, Р.Ш. Жидкометаллическая технология синтеза наноструктурного аэрогеля AlOON и перспективы его использования в ЯЭУ / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, А.А. Осипов // Сборник докладов конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2013), Обнинск, 23 – 25 сентября 2013 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – Т. 2. – С. 593-598. (Вклад соискателя – 75 %).

184. Асхадуллин, Р.Ш. Сравнительный анализ массообменных аппаратов для установок с интегральной компоновкой первого контура (теплоноситель – Pb-Bi, его объем – до 30 м³) / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения» (Теплофизика-2022), Обнинск, 14 – 16 сентября 2022 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2022. – С. 44. (Вклад соискателя – 70 %).

185. Мартынов, П.Н. Задачи технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (Pb, Pb-Bi) для реализации ФЦП «Ядерные технологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года» / П.Н. Мартынов, Ю.И. Орлов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2011), Обнинск, 19 – 21 октября 2011 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2011. – С. 11. (Вклад соискателя – 30 %).

186. Мартынов, П.Н. Анализ современного состояния работ по технологии ТЖМТ / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, Ю.И. Орлов, А.Н. Стороженко // Сборник докладов конференции «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах» (Теплофизика-2013), Обнинск, 30 октября – 1 ноября 2013 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – С. 39-48. (Вклад соискателя – 40 %).

187. Мартынов, П.Н. Технология тяжелых жидкометаллических теплоносителей: состояние дел и перспективы развития / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, Стороженко А.Н. и др. // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения» (Теплофизика-2015), Обнинск, 6 – 9 октября 2015 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2015. – С. 20. (Вклад соискателя – 40 %).

188. Лемехов, В.В. Реализация системы контроля и поддержания качества теплоносителя в реакторной установке «БРЕСТ-ОД-300» / В.В. Лемехов, М.Е. Чеков, С.Г. Крылов, Т.В. Плисеина, Р.Ш. Асхадуллин // Сборник докладов конференции «Инновации в атомной энергетике» (МНТК-2019), Москва, 1 – 3 октября 2019 г. – М.: НИКИЭТ, 2019. – С. 75-79. (Вклад соискателя – 20 %).

189. Асхадуллин, Р.Ш. Обеспечение технологии тяжелого жидкометаллического теплоносителя в реакторных установках нового поколения / Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко, В.П. Мельников и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2018. – № 4. – С. 89-103. (Вклад соискателя – 55 %).

190. Лемехов, В.В. Технический проект реакторной установки «БРЕСТ-ОД-300» [Электронный ресурс] / Материалы научно-практической конференции «Проектное направление «ПРОРЫВ», Яхонты, 3 – 4 апреля 2015 г. – Режим доступа: <http://www.innov-rosatom.ru/events/172> (дата обращения – 03.12.2021).

191. Мартынов, П.Н. Анализ средств «твердофазного» регулирования кислородного потенциала в ТЖМТ / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, А.А. Симаков // Сборник докладов конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2013), Обнинск, 23 – 25 сентября 2013 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – Т. 2. – С. 342-347. (Вклад соискателя – 40 %).

192. Русанов, А.Е. Исследование коррозионной стойкости оболочек твэлов из стали ЭП823 после испытаний в потоке Pb-Bi теплоносителя / А.Е. Русанов, О.Э. Левин, А.Г. Гущина // Сборник докладов конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» (ТЖМТ-2013), Обнинск, 23 – 25 сентября 2013 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2014. – Т. 1. – С. 287-297.

193. Иванов, К.Д. Исследование диффузионного выхода железа из стали ЭП823 в расплав свинца / К.Д. Иванов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А.Осипов, С.-А.С. Ниязов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2020. – № 3. – С. 117-126. (Вклад соискателя – 35 %).

194. Иванов, К.Д. Исследование диффузионного выхода железа из стали ЭП823 в расплав свинца / К.Д. Иванов, Р.Ш. Асхадуллин, А.А.Осипов, С.-А.С. Ниязов // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения» (Теплофизика-2020), Обнинск, 23 – 25 сентября 2020 г. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2020. – С. 63-64. (Вклад соискателя – 35 %).

195. Кириллов, П.Л. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: учебное пособие; 2-е изд., перераб. и доп. / П.Л. Кириллов. – М.: ИздАт, 2007. – 200 с.

196. Герасимов, В.В. Коррозионная стойкость реакторных материалов: справочник / В.В. Герасимов. – М.: Атомиздат, 1976. – 508 с.

197. Askhadullin, R.Sh. Current state and issues of the heavy liquid metal coolant technology development (Pb, Pb-Bi) [Electronic resource] / R.Sh. Askhadullin, A.Yu. Legkikh, V.V. Uliyanov, I.A. Voronin // Papers of International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles (FR22), Vienna, Austria, 19 – 22 April, 2022. – Access mode: <http://IAEA-CN291-57>.

Асхадуллин, Р.Ш. Современное состояние и задачи разработок по технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (Pb, Pb-Bi) [Электронный ресурс] / Р.Ш. Асхадуллин, А.Ю. Легких, В.В. Ульянов, И.А. Воронин // Труды международной конференции по быстрым реакторам и их топливным циклам (FR22), Вена, Австрия, 19 – 22 апреля 2022 г. – Режим доступа: <http://IAEA-CN291-57> (дата обращения – 15.06.2023). (Вклад соискателя – 65 %).

ПРИЛОЖЕНИЕ

**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ –
ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени А.И. Лейпунского»**

Отделение ядерной энергетики

А К Т

Обнинск

18.11.2024 № 224/2.2.1-03/24

Об использовании результатов диссертации
Асхадуллина Р.Ш.

УТВЕРЖДАЮ

Начальник Отделения ядерной
энергетики, канд. техн. наук

Ю.А. Кузина

2024 г.



Настоящий акт составлен в том, что научно-технические результаты диссертации Асхадуллина Р.Ш. на соискание ученой степени доктора технических наук по теме «Регулирование содержания растворенного кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях (свинец, свинец-висмут) для противокоррозионной защиты сталей ядерных энергетических установок и исследовательских стендов» используются при выполнении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в Отделении ядерной энергетики.

Период использования результатов, полученных в диссертации Асхадуллина Р.Ш.: с 2000 г. по настоящее время.

Объем использования результатов, полученных в указанной диссертации:

- при изготовлении гранулированного оксида свинца в количестве ~ 720 кг;
- при разработке, изготовлении и поставке на исследовательские установки АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» массообменных аппаратов в количестве 33 шт.;
- при разработке, изготовлении и поставке на исследовательские установки АО «НИКИЭТ» массообменных аппаратов в количестве 10 шт.;
- при разработке, изготовлении и поставке на исследовательские установки

ЦНИИ КМ «Прометей» массообменных аппаратов в количестве 7 шт.;

- при разработке, изготовлении и поставке на исследовательские установки АО «ЦКБМ» массообменных аппаратов в количестве 4 шт.;

- при разработке, изготовлении и поставке на исследовательский стенд «ФТ-4» НГТУ 1 массообменного аппарата;

- при разработке, изготовлении и поставке на исследовательскую установку АО «ИРМ» 1 массообменного аппарата;

- при разработке, изготовлении и поставке на исследовательский стенд «CIRCE» (ENEA, Бразимоне, Италия) 1 массообменного аппарата;

- при разработке, изготовлении и поставке на стенд «ЭТГС» (ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова») 1 массообменного аппарата.

Результаты, полученные в диссертации Асхадуллина Р.Ш., использовались при разработке технических проектов массообменных аппаратов для реакторных установок с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем «БРЕСТ-ОД-300», «СВБР-100».

Результаты, полученные в этой диссертации, использовались также при разработке руководств по эксплуатации систем контроля и поддержания качества тяжелого теплоносителя, в состав которых входят массообменные аппараты, для отечественных и зарубежных исследовательских циркуляционных стендов с теплоносителями Pb, Pb-Bi.

Ведущий научный сотрудник, докт. техн. наук

К.Д. Иванов

Ведущий научный сотрудник, канд. техн. наук

А.Ю. Легких