

Тема 3

Источники примесей в натрии быстрых реакторов. Поведение примесей в натрии. Массоперенос продуктов коррозии в натриевых контурах, математическое моделирование и экспериментальные исследования. Устройства и методы контроля чистоты натрия и защитного газа.

Примеси в щелочных металлических теплоносителях

Примеси Теплоно- ситель	H	C	N	O	Продукты коррозии: Ti, Cr, Fe, Ni	Продукты деления:			
						T	Kr, Xe	I	Cs
Li	+	+	++	++	+	⊕	⊕⊕	⊕⊕	⊕⊕
Na	+	+	⊗	++	+	⊕	⊕⊕	⊕⊕	⊕⊕
K	+	+	⊗	++	+	⊕	⊕⊕	⊕⊕	⊕⊕
NaK	+	+	⊗	++	+	⊕	⊕⊕	⊕⊕	⊕⊕
Cs	+	+	?	++	+	⊕	⊕⊕	⊕⊕	⊕⊕

+ – присутствует;

++ – присутствует в значительных количествах;

⊕ – поступает в теплоноситель за счет диффузии через оболочку твэл; в литиевом теплоносителе образуется за счет взаимодействия лития с нейтронами;

⊕ ⊕ – поступают в теплоноситель при разгерметизации оболочки твэл;

⊗ – концентрация в теплоносителях на порядки меньше, чем кислорода, в защитном газе – не более 0,3 % об.

Источники примесей в натрии быстрых реакторов

- исходный натрий промышленного производства;
 - конструкционные материалы;
 - защитный газ;
 - диффузия газов из атмосферы через стенки контура;
 - разгерметизация контура при проведении монтажных и ремонтных работ;
 - пары и аэрозоли масла и других органических смазочных веществ, используемых в центробежных циркуляционных насосах и других подвижных механизмах реакторных установок;
 - продукты коррозии конструкционных материалов;
 - продукты активации исходных нерадиоактивных примесей в результате взаимодействия с нейтронами и γ -излучением, осколки деления;
 - диффузия водорода из водяного контура в парогенераторах натрий-вода;
 - аварийные ситуации – протечки воды в парогенераторах натрий-вода,
- Интенсивность источников определяется конкретными технологиями, выбранными параметрами и конструкторскими решениями.

Для установки БН-1200 количество металла, омываемого натрием, за 60 лет эксплуатации установки составит 6600 тонн.

В результате эксплуатации АЭС в натрий может поступать - до 80 кг водорода и до 330 кг кислорода в год.

Поведение примесей в натрии

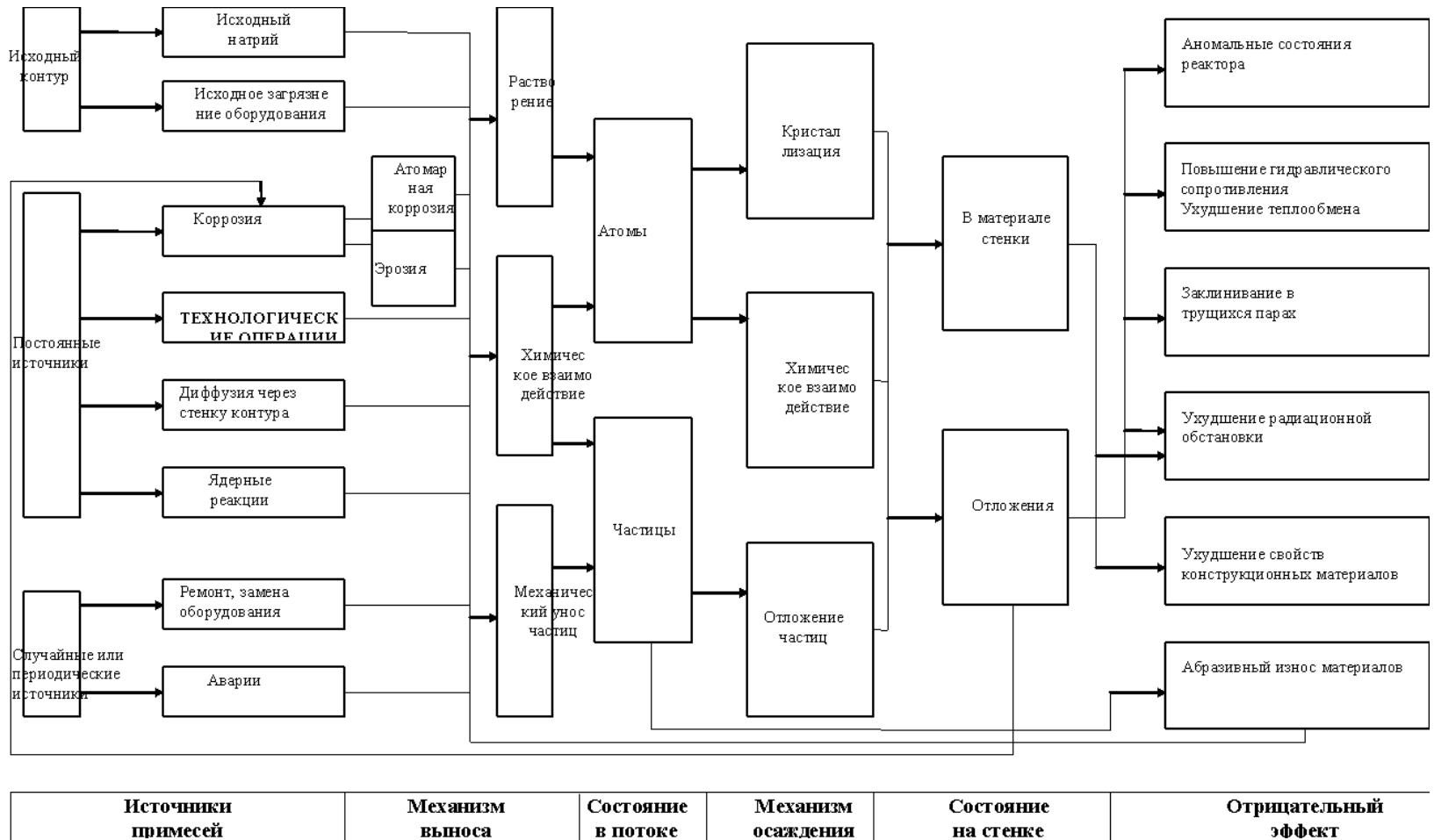
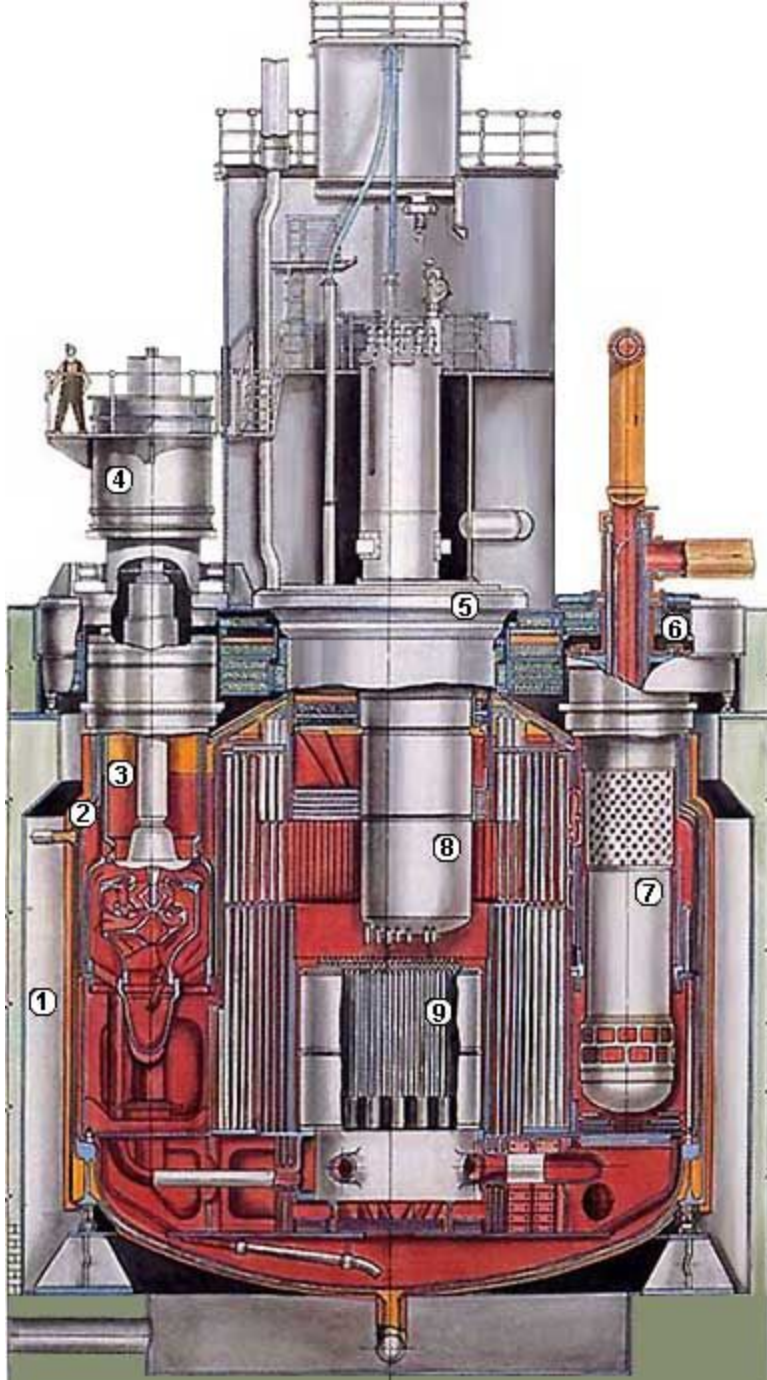


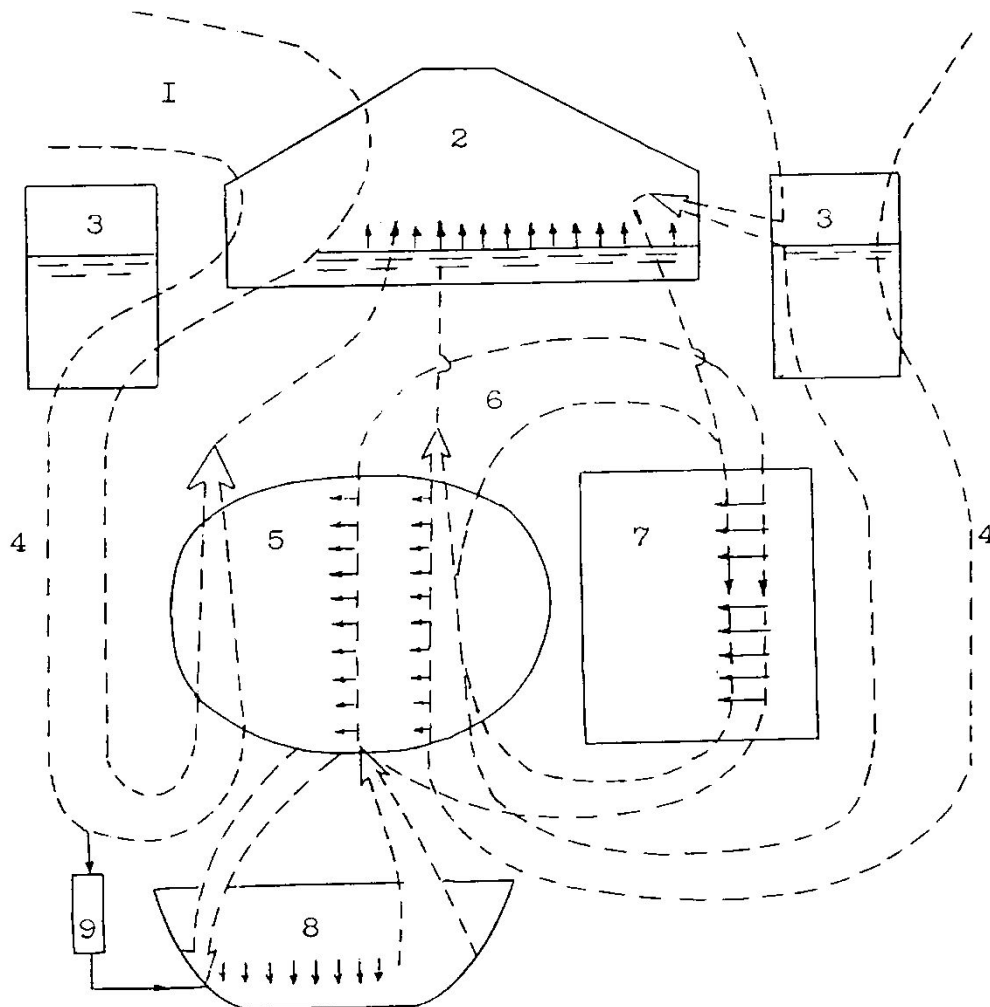
Схема массопереноса примесей в натрии



- 1 - Шахта;
- 2 - Корпус;
- 3 - Главный циркуляционный насос 1 контура;
- 4 - Электродвигатель насоса;
- 5 - Большая поворотная пробка;
- 6 - Радиационная защита;
- 7 - Теплообменник "натрий-натрий";
- 8 - Центральная поворотная колонна с механизмами СУЗ;
- 9 - Активная зона.

Поведение примесей в натрии

Схема основных путей массопереноса примесей в первом контуре быстрого реактора



1 – система подпитки аргоном: поступление с аргоном: H_2O , O_2 , CO_2 .

2 – газовая полость реактора (ГПР): образование или смыв отложений на поверхности (гидроксид, гидрид, оксид, карбонат натрия, углеводороды).

3 – баки ГЦН: масло из системы смазки подшипников ГЦН.

4 – канал охлаждения бака реактора, основной гидравлический тракт между насосом и АЗ: отложения на поверхности каналов и в застойных участках; вымыв осадков.

5 – активная зона, зона воспроизводства и хранилище (АЗ): растворение конструкционного материала; отложение частиц.

6 – основной гидравлический тракт между АЗ и промежуточным теплообменником (ПТО): растворение конструкционного материала, отложение частиц; вымыв осадков.

7 – промежуточный теплообменник: растворение конструкционного материала; отложения на поверхности каналов, кристаллизация в потоке теплоносителя; вымыв осадков.

8 – придонная область бака реактора: кристаллизация примесей и отложение частиц; вымыв осадков.

9 – холодная ловушка: кристаллизация примесей и отложение частиц; вымыв осадков.

Поведение примесей в натрии

Исследования состава взвесей, присутствующих в натрии
экспериментальных установок

Источники взвесей

- кристаллизация примесей в объеме натрия
- химические реакции
- эрозии материала поверхности, в т. ч. отложений

Результаты химико-спектрального анализа осадка с м/к фильтров

Элемент	Содержание, вес%
Fe	41,5
Cr	15
Ni	11
Sn	1,4
Mn	1,0
Ca	0,9
Ti	0,4
Al	0,3
Cu	0,1
Mg	0,06
Ag	0,004

Спектр размеров частиц лежит в пределах от сотых долей до сотен микрометров, в массовом отношении преобладают частицы с размерами в единицы и десятки микрометров

Поведение примесей в натрии

Исследования состава взвесей, присутствующих в натрии
экспериментальных установок

Результаты микроскопического анализа частиц, расположенных на подложках

№ опыта	Диапазон размеров частиц, мкм	Размеры основного количества частиц, мкм
1 (СИД)	30x15...2x1	6x8
2 (СИД)	45x20...1x0,5	6x10
3 (КР)	40x15...1x1	6x8

Поведение примесей в натрии

Поток частиц, осаждающихся на стенки канала

$$J = K C_{\text{ч}}$$

где K - коэффициент отложения;

$C_{\text{ч}}$ - концентрация частиц в потоке жидкости.

На основании известных экспериментальных данных для различных жидкостных взвесенесущих потоков получены полуэмпирические зависимости для расчета величины K взвесенесущего потока натрия

$$K = U^* (2,08 \cdot 10^{-4} l^2 U^{*2} + 5,35 \cdot 10^{-25} T/(l \rho)) / \nu^2 \quad \text{при } l < 31 \nu / U^*$$

$$K = 0,2 U^* \quad \text{при } l > 31 \nu / U^*$$

где U^* - динамическая скорость потока;

l - размер частицы;

T - температура натрия (K);

ρ - плотность натрия;

ν - вязкость натрия.

Для круглых каналов величина динамической скорости рассчитывается по формуле:

$$U^* = U / (5,15 \lg Re - 4,64)$$

$$\text{где } Re = U D / \nu -$$

критерий Рейнольдса;

U - средняя скорость потока;

D - диаметр канала

Поведение примесей в натрии

Критическая скорость транспортировки взвесей потоком теплоносителя

Динамическая скорость потока в круглой гладкой трубе, соответствующая критической скорости:

$$U_{\kappa}^* = (k_{\tau} (k_a/l + \pi g (\rho_{\text{ч}} - \rho) l / 6) 10,5 \rho)^{0,5} / k_c$$

при $l_+ < 5$;

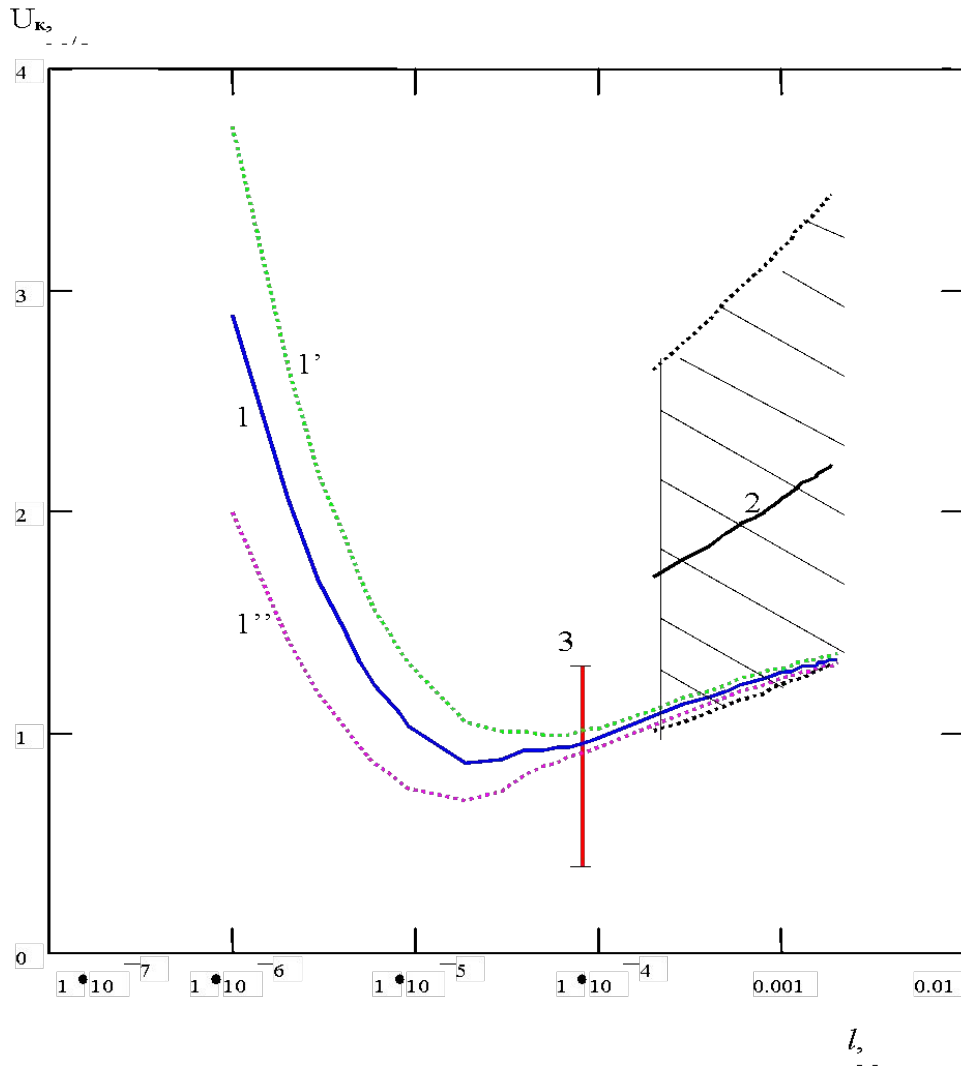
$$U_{\kappa}^* = \left(\frac{k_{\tau} (k_a + \pi g (\rho_{\text{ч}} - \rho) l^2 / 6)}{\rho (5,18 k_c^{2,44} + 0,076 k_{\tau} l_+^{0,56})} \right)^{0,41} \frac{v^{0,18}}{l^{0,591}}$$

при $5 < l_+ < 300$,

где $l_+ = l U^* / v$; $\rho_{\text{ч}}$ - плотность материала примеси;

k_{τ} , k_a , k_c - коэффициенты трения, адгезии и сферичности частиц.

Поведение примесей в натрии

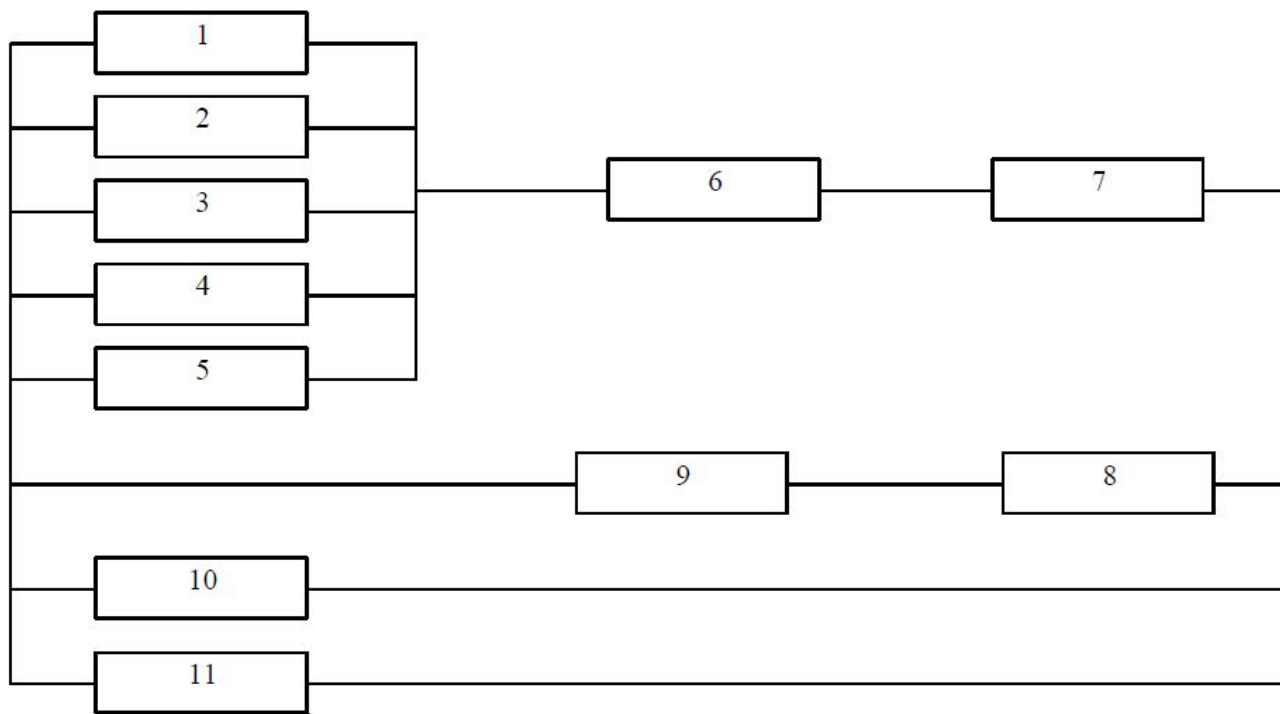


Зависимость критической скорости от размеров частиц взвесей:

- 1 – расчет по методике автора (среднее значение);
- 1' и 1'' – отклонения от среднего значения за счет неточности определения коэффициентов адгезии и трения;
- 2 – данные из литературы;
- 3 – эксперимент автора.

Поведение примесей в натрии

Упрощенная схема основных элементов 1 контура БН-600, участвующих в массопереносе взвешенных примесей



1- активная зона; 2 - зона воспроизводства; 3 - хранилище; 4 - экраны; 5 - нейтронная подпорка; 6 - верхняя камера; 7 - промежуточный теплообменник; 8- всасывающая камера насоса; 9 - напорный трубопровод; 10 - холодная ловушка; 11 - канал охлаждения бака реактора.

Поведение примесей в натрии

Характеристика элемента контура			Объем натрия, м ³	Расход, кг/с	Ско- рость, м/с	Омываема я поверхност ь, м ²	Температура, °С				
							натрий		стенка		
							Вх.	Вых.	Вх.	Вых.	
Элемент натрия в тракте											
си ст ем а па ра лл к ан а л	Активная зона	Входной участок	1,35			1547	377	377	377	384	
		Неизотерм. участок	0,82	4400	8,0	940	377	550	384	642	
		Выходной участок	0,51			578	550	550	642	642	
	Зона вос- произ-водст.	Вх. уч.	1,35			582	377	377	380	438	
		стерж. чехол	1,35			415	377	377	377	377	
		Неизотерм. участок	0,82	2040	1,3	472			438	640	
	Хра- нили- ще	Входной участок Неизотерм. участок Выходной участок	Вхуч.	0,51			315			640	656
			стерж. чехол	0,51			123			570	596
			Входной участок	0,6			683	377	377	377	377
	Нейтронная подпорка Экраны		Неизотерм. участок	0,36	110	0,46	313			377	648
Выходной участок			0,23			255			648	648	
Нейтронная подпорка			0,5	15	0,017	260					
Верхняя камера		41	6600	0,86	270	550	550				
Промежуточный теплообменник		6,1x6	1100x6	0,7	1590x6	550	377				
Всасывающая камера насоса		20x3	2320x3	0,7	190x3	377	377				
Напорный трубопровод		3x3	2320	1,28	16x3	377	377				
Напорный коллектор		13	6950								
парал- лель-ных кана- лов	Тракт про- качки ловушек	Холодные ловушки	10	4	0,13+ 0,5				377	250	
		Донная часть бака реактора	70	2,4	0,13+ 0,01	80					
	Канал охлаждения бака реактора	16	280	0,17	550	377	377				
Протечка из напорного коллектора		81	350	0,023 + 0,01	230	377	377				

Поведение примесей в натрии

Продукты коррозии

Поступление частиц взвесей в различные участки первого контура БН-600

$$V \, dc_{\text{ч}}/dt = (\sum I_i - \sum K_i S_i f_i c_{\text{ч}})$$

$$\sum I_i = 40 \text{ кг/год}$$

V - объём натрия в контуре; I - величина источника взвешенной фазы; S - площадь поверхности, омываемая натрием; f - доля от общего расхода натрия, приходящаяся на данный элемент контура; i - индекс, характеризующий элемент натриевого контура

Размер частиц, мкм	Концентрация частиц в натрии, кг/ м ³	Потоки частиц, мкг/с			
		Активная зона	Зона воспроизводства	Хранилище	Промежуточный теплообменник
0,01	$2,5 \cdot 10^{-6}$	843	50	0,73	375
0,1	$2,3 \cdot 10^{-5}$	864	47	0,70	357
1,0 (без учета срыва частиц в активной зоне)	$4,5 \cdot 10^{-6}$	1252	3,9	0,02	12
1,0	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0	238	1,8	1028
5,0	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0	355	1,4	912
10	$8,5 \cdot 10^{-6}$	0	357	1,4	910

Моделирование массопереноса продуктов коррозии в первом контуре быстрого реактора

Массоперенос

- длительные сроки эксплуатации;
- повышенные параметры;
- нештатные ситуации

- безопасность
- экономические показатели

Система: теплоноситель-конструкционный материал-примесь

Процессы: диффузия, растворение, кристаллизация, химическое взаимодействие, гидродинамическое взаимодействие, взвесеобразование, коагуляция, адгезия, трение и др.

Моделирование массопереноса продуктов коррозии в первом контуре без учета химического взаимодействия примесей в теплоносителе

Этапы процесса переноса:

- выход компонентов конструкционных материалов (Fe, Cr, Ni) в теплоноситель;
- перенос компонентов конструкционных материалов потоком теплоносителя;
- образование зародышей твердой фазы при пересыщении теплоносителя по металлическим примесям (в охлаждаемых участках);
- коагуляция частиц в образовавшейся мелкодисперсной системе;
- осаждение частиц на поверхности проточной части;
- осаждение частиц в застойных зонах;
- отложение растворенных примесей на поверхности частиц или растворение частиц;
- осаждение растворенных примесей на поверхности каналов проточной части.

Моделирование массопереноса продуктов коррозии в первом контуре без учета химического взаимодействия примесей в теплоносителе

Среда:	Натрий, очищенный холодной ловушкой (температура холодной ловушки < 130°C)
Конструкционный материал:	X18H10T
Контур:	Неизотермический, циркуляционный
Продукты коррозии:	Растворенные + взвеси
Состав продуктов коррозии:	Хромоникелевая сталь, близкая по составу к растворяемому материалу
Массоперенос:	Коррозия (растворение) + транспортировка + осаждение

Описание ансамбля частиц

Плотность распределения массы частиц по размерам (закон Беннета)

$$\varphi(l) = a/l_e (l/l_e)^{a-1} \exp(-(l/l_e)^a) \quad (1)$$

где l_e и a – постоянные для данной дисперсной системы.

Плотность распределения есть производная по размеру частиц от функции распределения массы частиц по их размерам

$$\varphi(l) = dD(l)/dl \quad (2)$$

$D(l)$ представляет собой отношение массы фракции частиц размером l к общей массе взвешенных частиц.

Нормальный закон Гаусса

$$\varphi(l) = \exp(-(l - l_e)^2/(2 \sigma^2))/(\sigma \sqrt{2\pi}) \quad (3)$$

Логарифмически нормальный закон

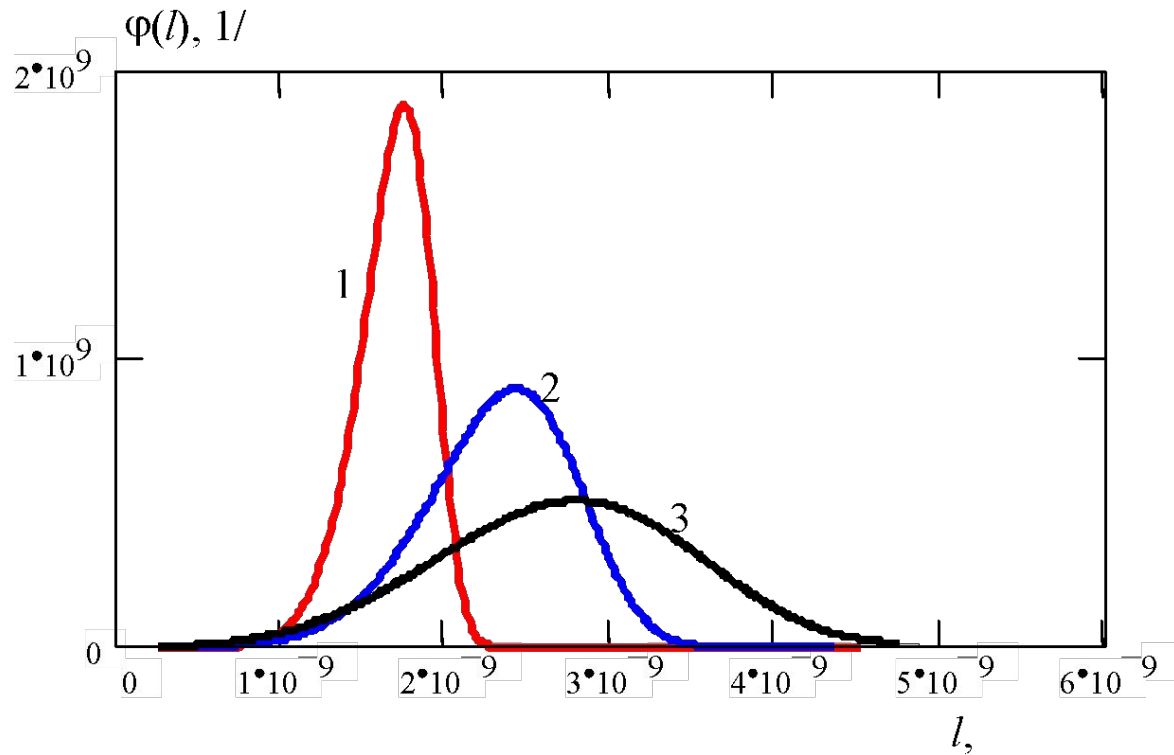
$$\varphi(l) = \exp(-\ln(l/l_e)^2/(2 (\ln\sigma)^2))/(\ln\sigma l \sqrt{2\pi}) \quad (4)$$

Концентрация частиц размером от l до $l+dl$ ($1/m^3$)

$$dn(l) = c \varphi(l) dl / m(l) \quad (5)$$

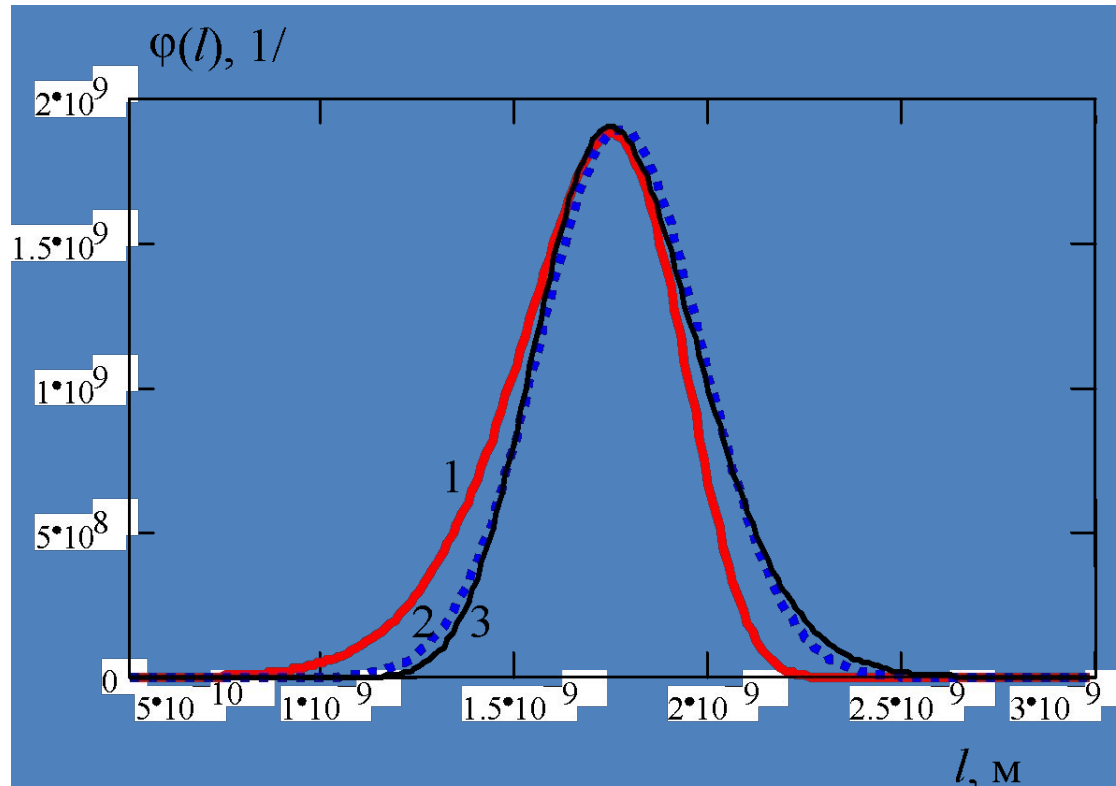
c - концентрация всех частиц ($кг/м^3$); $m(l)$ - масса одной частицы.

Описание ансамбля частиц



Плотности распределения исходной массы взвесей (зародышей частиц) по размерам частиц по закону Беннета для различных определяющих параметров: 1 - $\alpha = 9$, $l_e = 1,77 \cdot 10^{-9}$ м; 2 - $\alpha = 6$, $l_e = 2,5 \cdot 10^{-9}$ м; 3 - $\alpha = 4$, $l_e = 3 \cdot 10^{-9}$ м

Описание ансамбля частиц



Сравнение кривых плотности распределения массы взвесей по размерам частиц для различных законов распределения:

1 - по закону Беннета ($a = 9$; $l_e = 1,77 \cdot 10^{-9}$ м);

2 - по закону Гаусса ($\sigma = 4,76 \cdot 10^{-8}$ м; $l_e = 1,77 \cdot 10^{-9}$ м);

3 - логарифмически нормальное распределение ($\sigma = 1,1265$; $l_e = 1,77 \cdot 10^{-9}$ м).

Описание ансамбля частиц

Масса сферической частицы

$$m = \pi l^3 \rho_p / 6 \quad (6)$$

Изменение размера частицы

$$dl = (1/3)(6/(\pi\rho_p))^{1/3} m^{-2/3} dm \quad (7)$$

$$dn(m) = c \varphi(l) l dm / (3m^2). \quad (8)$$

Плотность распределения частиц по массам (спектр масс), $1/(m^3 \text{ кг})$

$$f(m) = dn(m)/dm = c \varphi(l) l / (3m^2) \quad (9)$$

Плотность распределения массы взвеси по массам частиц ($1/m^3$)

$$g(m) = dc/dm = f(m) m \quad (10)$$

так как справедливо соотношение $dc = dn m$.

При известной величине $g(m)$ или $f(m)$ дисперсной системы можно рассчитать плотность распределения ее частиц по размерам

$$\varphi(l) = 3 m^2 f(m)/(c l) = 3 m g(m)/(c l) \quad (11)$$

При этом суммарная концентрация частиц определяется интегрированием

$$c = \int_0^{\infty} f(m) m dm \quad (12)$$

Моделирование массопереноса продуктов коррозии в первом контуре без учета химического взаимодействия примесей в теплоносителе

Одномерная модель

Эволюция дисперсной системы (кинетическое уравнение коагуляции)

$$\frac{df(m)}{d\tau} = \frac{1}{2} \int_0^m \beta(m-m') f(m-m') f(m') dm' - \int_0^{\infty} \beta(m, m') f(m) f(m') dm' + \frac{I1(m) + I2(m)}{m \cdot dm} - k_o(m) f(m) \frac{S}{V} - kz(m) f(m)$$

m, m' – массы соударяющихся частиц;

β – ядро кинетического уравнения;

S и V – площадь поверхности, омываемой теплоносителем, и объём рассматриваемого участка проточной части циркуляционного контура;

$k_o(m)$ – коэффициент отложения частиц на поверхности каналов;

$kz(m)$ – коэффициент, характеризующий осаждение частиц в застойных зонах;

$I1(m), I2(m)$ – интенсивности объемного и эрозионного источников взвеси для частиц массой m , кг/(м³ · с).

$$\text{Плотность потока частиц на стенку канала } J = \int_0^{\infty} k(m) f(m) m dm$$

Моделирование массопереноса продуктов коррозии в первом контуре без учета химического взаимодействия примесей в теплоносителе

Ядро кинетического уравнения

$$\beta = (2/3) (k_b T / \mu) (m^{1/3} + m'^{1/3}) (m^{-1/3} + m'^{-1/3}) + \\ + 0,31 (\varepsilon_0 \rho / \mu)^{1/2} (m^{1/3} + m'^{1/3})^3 / \rho_p$$

μ - динамическая вязкость; ε_0 - энергия турбулентных пульсаций

Изменение во времени концентрации растворенной примеси

$$\frac{dc_d^f}{d\tau} = \frac{4\beta_t (c_d^w - c_d^f)}{D_k} - \int_0^{mx} 6\beta_p \cdot f(m) \cdot m \frac{c_d^f - c_s^f}{\rho_p l} dm$$

c_d^w и c_s^f - концентрации примеси у стенки канала и насыщения;

β_t и β_p - коэффициенты массоотдачи от стенки канала и поверхности частиц;

ρ_p и l - плотность и размер частиц;

mx - масса наиболее крупной частицы

Моделирование массопереноса продуктов коррозии в первом контуре без учета химического взаимодействия примесей в теплоносителе

Замыкающие соотношения

Концентрация примеси в теплоносителе, при которой образуются зародыши твердой фазы (уравнение Томсона)

$$c_d^f / c_s^f = \exp(4 \sigma \mu / (\rho_p l_0 R T))$$

Концентрация насыщения примеси в натрии

$$c_s^f = \exp(a - b/T)$$

Коэффициент отложения

$$k_0 = U^* (2,08 \cdot 10^{-4} l^2 U^{*2} + 5,35 \cdot 10^{-25} T/(l \rho)) v^2$$

$$\text{при } l \leq 31 v/U^*$$

$$k_0 = 0,2 U^*$$

$$\text{при } l > 31 v/U^*$$

$$k_0 = 0$$

$$\text{при } U > U_k$$

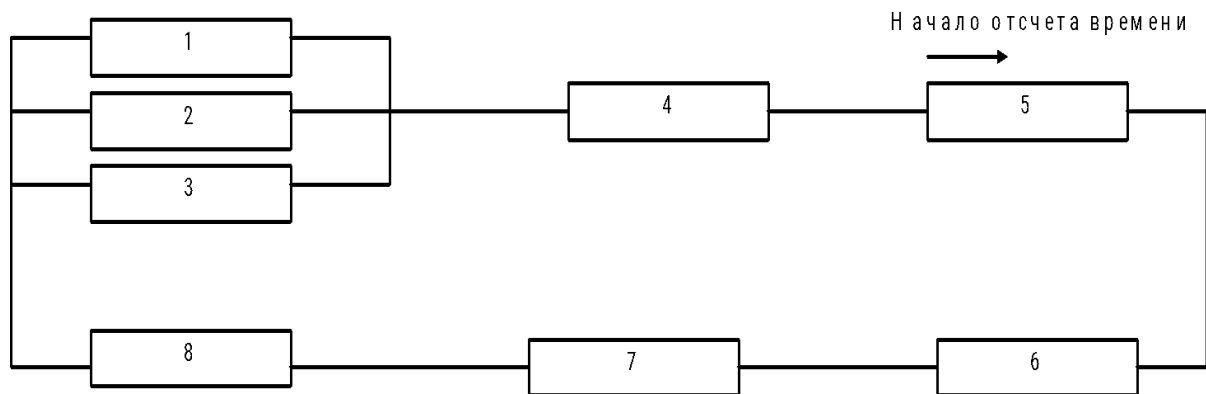
Моделирование массопереноса продуктов коррозии в первом контуре БН-600

Одномерная модель

- Выделен гидравлический тракт с циркуляцией основной массы теплоносителя.
- Замкнутый контур условно разбивается на участки, характеризующиеся постоянными геометрическими и гидродинамическими параметрами.
- Участки моделируются прямыми круглыми каналами.
- Используется лагранжева система координат.
- Определено время прохождения теплоносителя в каждом участке контура, геометрические параметры, гидродинамические и температурные режимы на каждом участке.
- Длительность прохода натрия по контуру 48,37 с.

Схема гидравлического тракта первого контура БН-600

Одномерная модель



- 1- активная зона (0,52 с); 2 - зона воспроизводства (1,89 с);
3 - хранилище (9,12 с); 4 - верхняя камера (5,28 с) + смесительная камера (6,05 с)
+ коллектор ПТО (0,63 с); 5 - ПТО (6,63 с);
6- коллектор ПТО (0,63 с) + сливная камера ПТО (18,03 с) + всасывающая камера
насоса с примыкающими полостями (7,34 с);
7 - напорный трубопровод (1,10 с); 8 - напорный коллектор (1,59 с).

Моделирование массопереноса продуктов коррозии в первом контуре БН-600

Для параллельных участков контура (участки 1,2,3) сначала рассчитывается изменение функции плотности распределения частиц $f(m)$ в каждом участке, затем результирующая функция $f(m)$ (после слияния потоков из этих участков) рассчитывается по формуле

$$f(m) = (f_1(m) g_1 + f_2(m) g_2 + f_3(m) g_3) / (g_1 + g_2 + g_3)$$

где $f_1(m)$, $f_2(m)$, $f_3(m)$ - плотности распределения частиц на выходе из каждого участка.

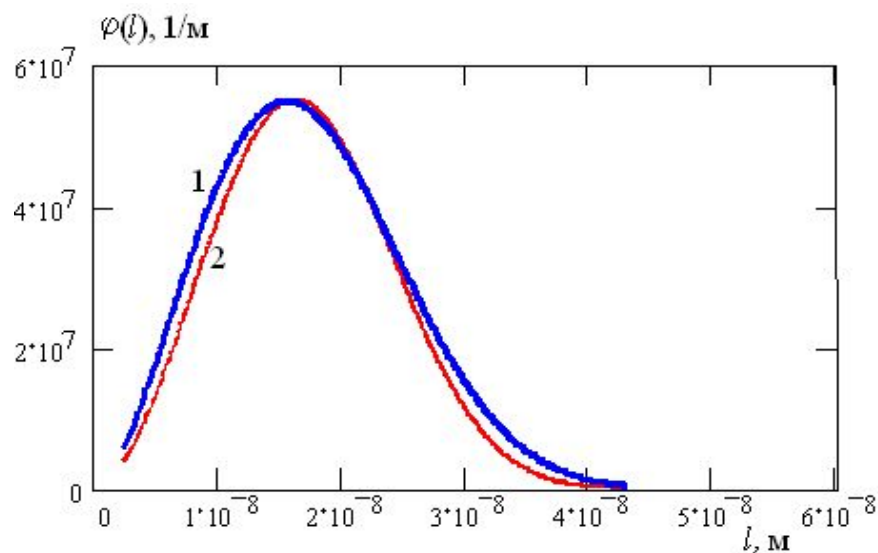
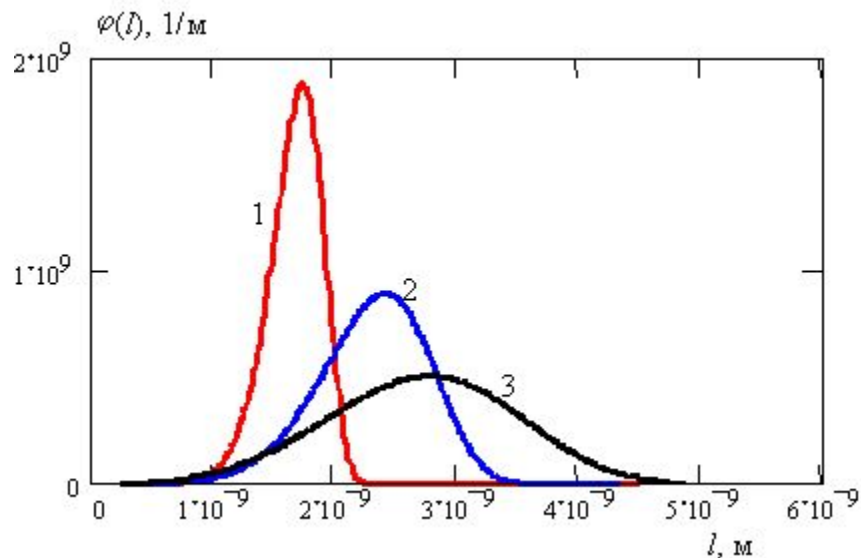
Концентрация растворенной примеси в теплоносителе на выходе из параллельных участков контура после слияния потоков натрия из этих участков рассчитывается аналогично

$$c_d^f = (c_{d1}^f g_1 + c_{d2}^f g_2 + c_{d3}^f g_3) / (g_1 + g_2 + g_3)$$

где c_{d1}^f , c_{d2}^f , c_{d3}^f - концентрации растворенной примеси в теплоносителе на выходе из каждого участка.

Результаты расчетов

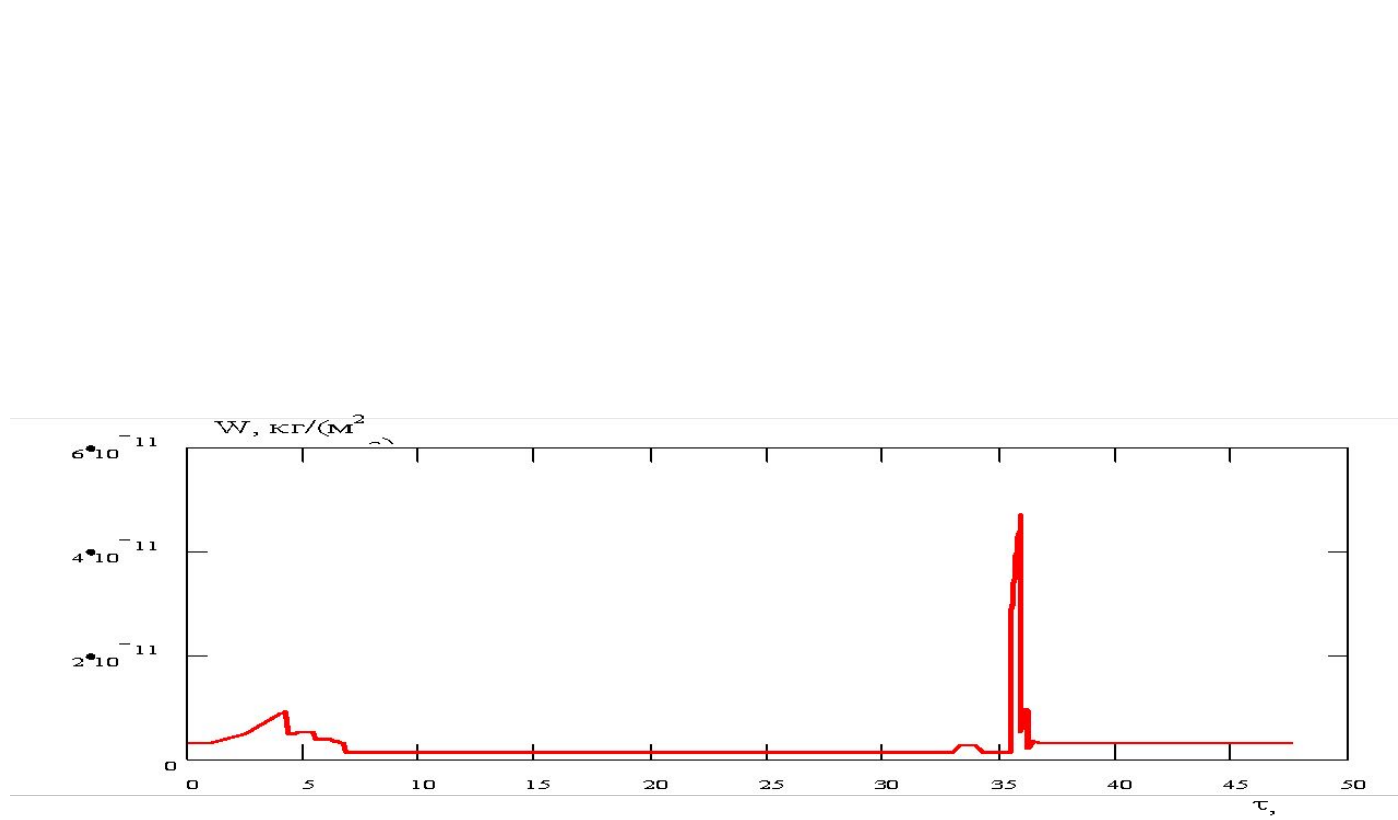
Одномерная модель



Плотность распределения массы взвесей продуктов коррозии по размерам частиц в натрии первого контура БН-600 на входе в промежуточный теплообменник (1) и ее аппроксимация зависимостью Беннета (2)

Результаты расчетов

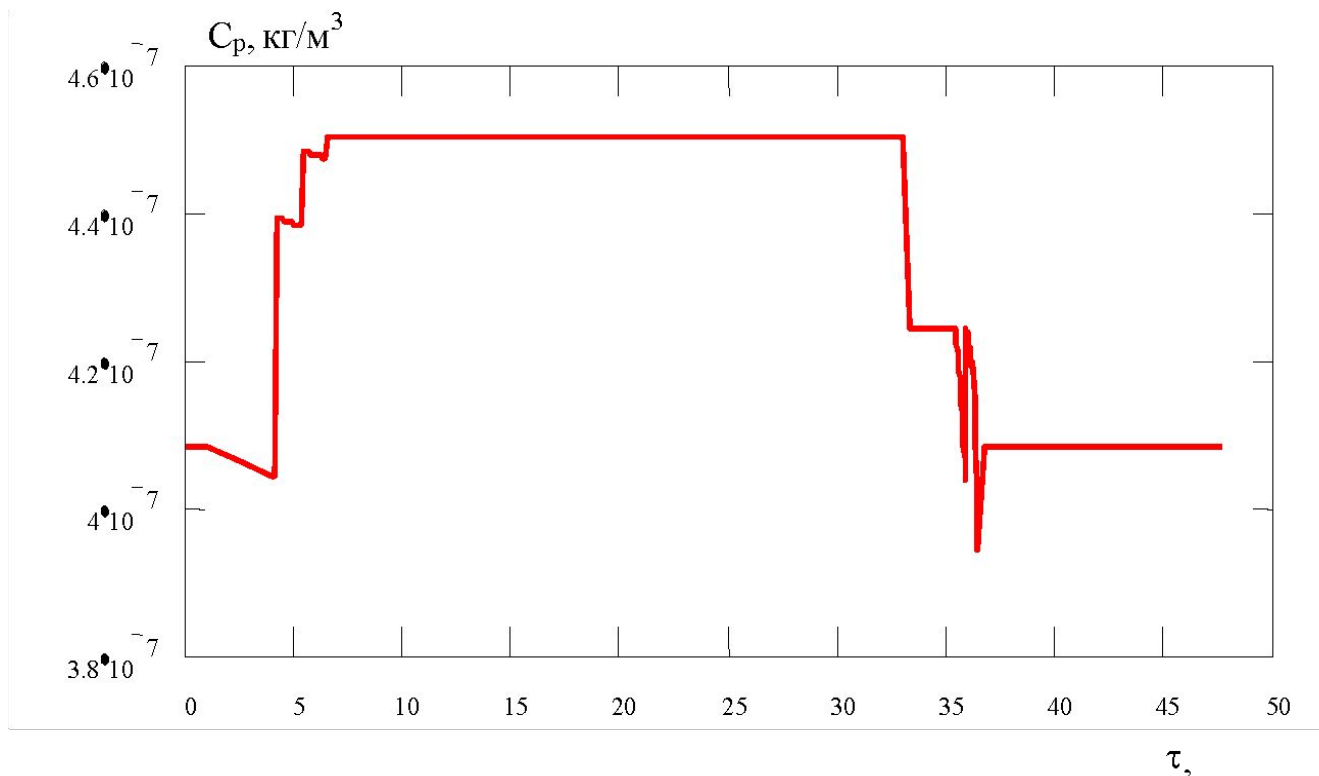
Плотность потока массы продуктов коррозии конструкционных материалов, осаждающихся на поверхность гидравлического тракта, по ходу натрия в первом контуре БН-600



Скорость роста отложений составляет около 0,38 мкм/год в активной зоне (без учета растворения отложений) и 0,08 мкм/год в промежуточном теплообменнике при пористости отложений 50%

Результаты расчетов

Концентрация частиц продуктов коррозии в натрии по ходу потока в гидравлическом тракте первого контура БН-600

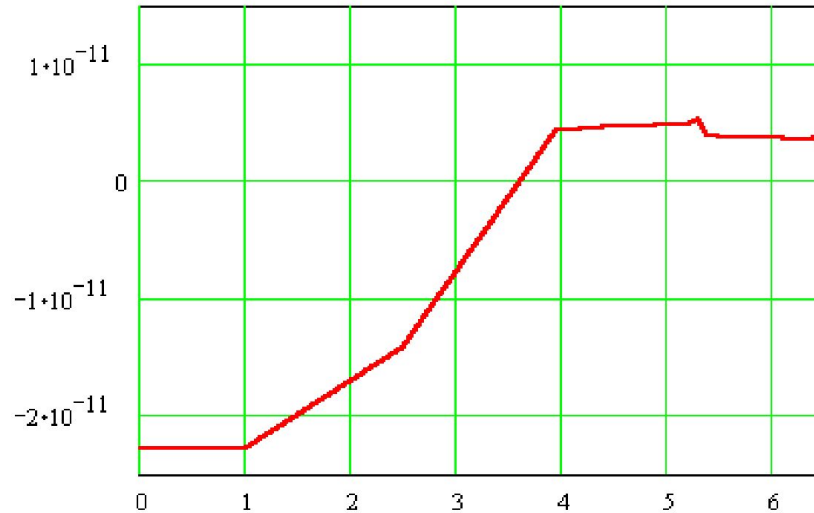


Концентрация непрерывно генерируемых частиц взвесей (средний размер 0,02 мкм) в натрии первого контура составляет около $0,0005 \text{ млн}^{-1}$ и они, наряду с растворенными компонентами конструкционного материала, в основном определяют массоперенос продуктов коррозии в контур

Результаты расчетов

Одномерная модель

W , кг/(м² с)



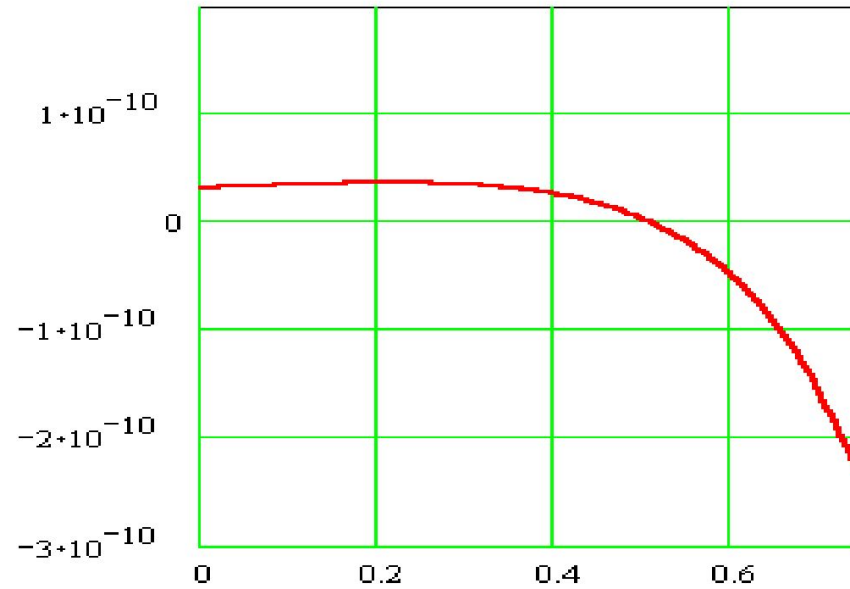
L, м

Распределение плотности потока массы продуктов коррозии по длине промежуточного теплообменника БН-600

Результаты расчетов

Одномерная модель

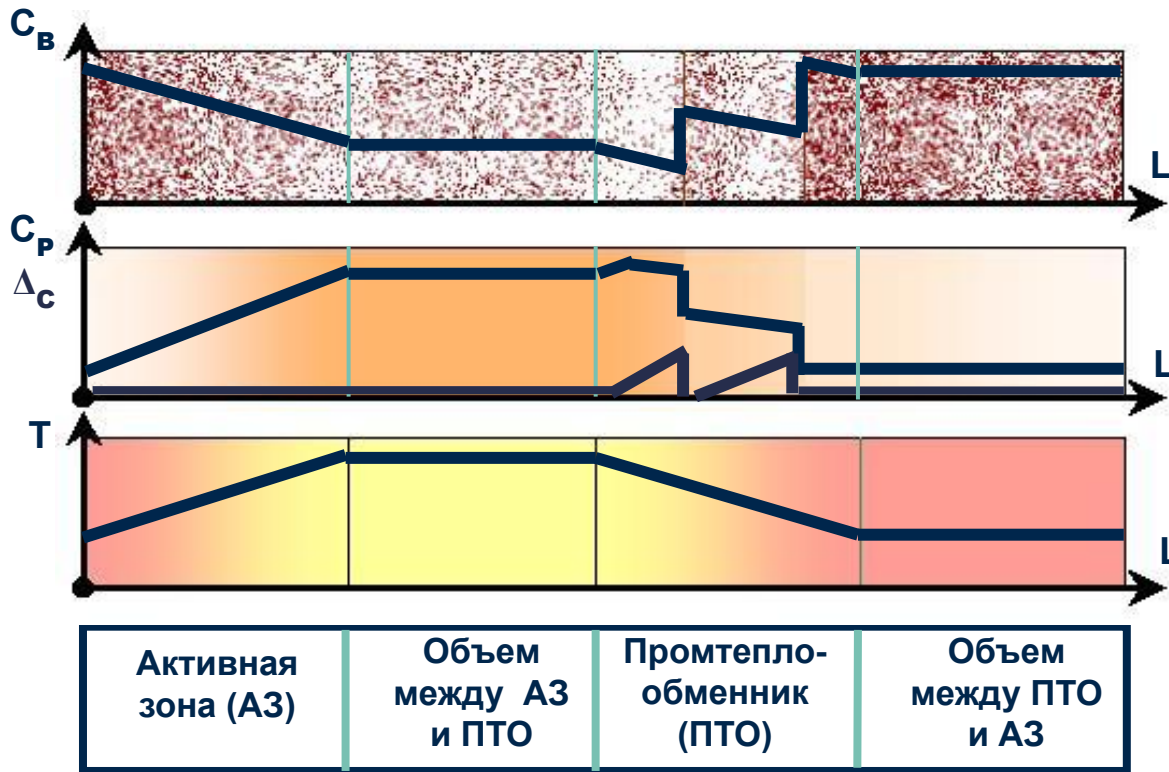
$W, \text{кг}/(\text{м}^2 \text{с})$



L, м

Распределение плотности потока массы продуктов коррозии по высоте активной зоны БН-600

Фх и мо процессы в неизотермических контурах с ЖМТ

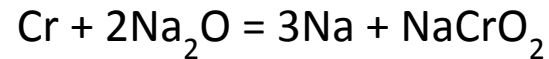


Моделирование массопереноса примесей в первом контуре с учетом химических превращений в системе натрий-примесь-конструкционный материал

- Разработаны математические модели процессов массопереноса хрома и железа для расчета в одномерном приближении и соответствующие программные модули на ЭВМ.
- Наряду с процессами, рассматриваемыми в предыдущей модели, учитываются реакции взаимодействия оксида натрия с хромом и железом в натрии в неизотермическом контуре из хромоникелевой стали.
- Образование взвесей продуктов коррозии обусловлено химическим взаимодействием примесей в потоке натрия с образованием слабо растворимых продуктов реакции.

Описание модели

Реакция образования оксида хрома



Кинетическое уравнение реакции

$$dc(\text{NaCrO}_2)/dt = K^{\rightarrow} (c(\text{Cr}) c(\text{Na}_2\text{O})^2 - c(\text{NaCrO}_2)/K)$$

$$K = K_T c(\text{NaCrO}_2)_s / c(\text{Cr})_s c(\text{Na}_2\text{O})_s^2$$

$K_T = a(\text{NaCrO}_2) a(\text{Na})^3 / a(\text{Cr}) a(\text{Na}_2\text{O})^2$ – константа равновесия

$$(K_T = \exp(-\Delta G^0/RT))$$

K^{\rightarrow} - константа скорости реакции

Описание модели

Дифференциальные уравнения для концентраций компонент реакции

$$dc(\text{Cr})/dt = - dc(\text{NaCrO}_2)/dt + 4\chi_x (c(\text{Cr})_w - c(\text{Cr}))/D_k$$

$$dc(\text{Na}_2\text{O})/dt = - 2dc(\text{NaCrO}_2)/dt + 4\chi_o (c(\text{Na}_2\text{O})_w - c(\text{Na}_2\text{O}))/D_k$$

$$dc(\text{NaCrO}_2)/dt = dc(\text{NaCrO}_2)/dt + 4\chi_{ox} (c(\text{NaCrO}_2)_w - c(\text{NaCrO}_2))/D_k$$

D_k – диаметр канала;

χ_i – коэффициент массообмена компонента реакции со стенками канала.

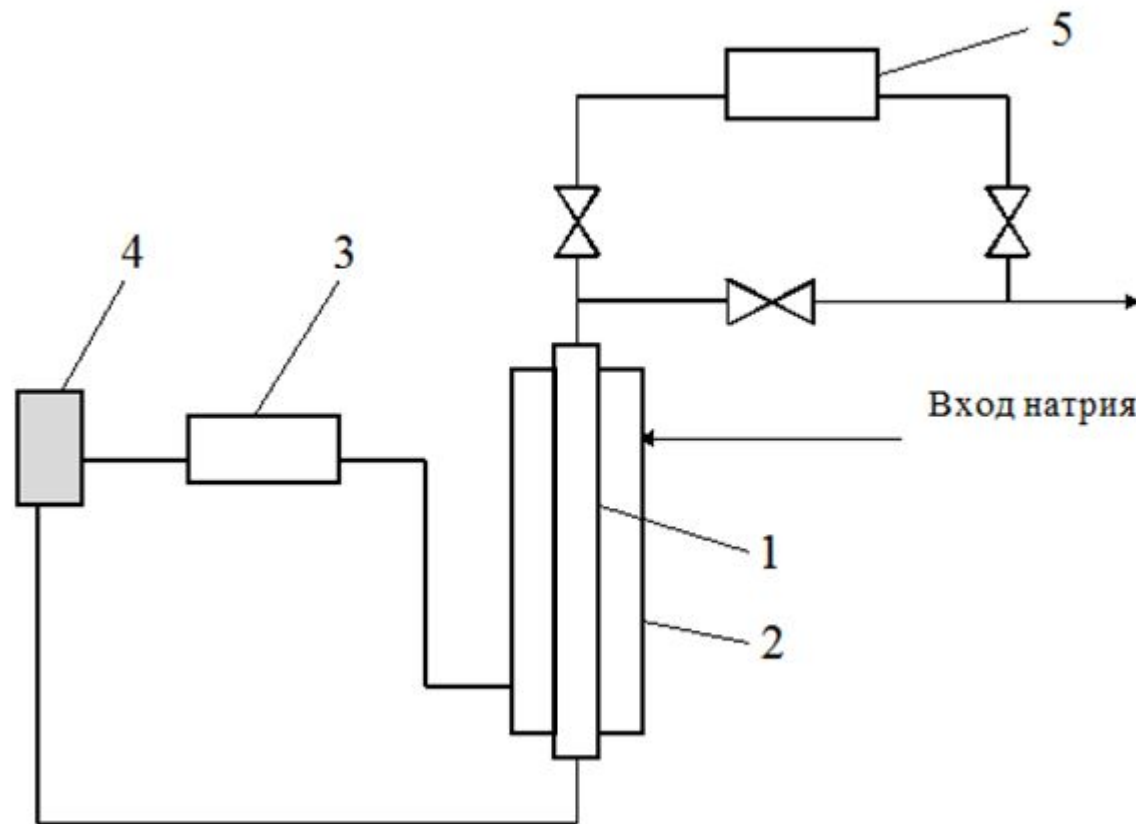
$$\chi_i = \text{Nu}_d D_i/D_k$$

$$\text{Nu}_d = 5 + 0,025 \text{Pe}_d^{0,8}, \quad \text{Pe}_d = UD_k/D_i$$

Массоперенос продуктов коррозии в натриевых контурах, математическое моделирование и экспериментальные

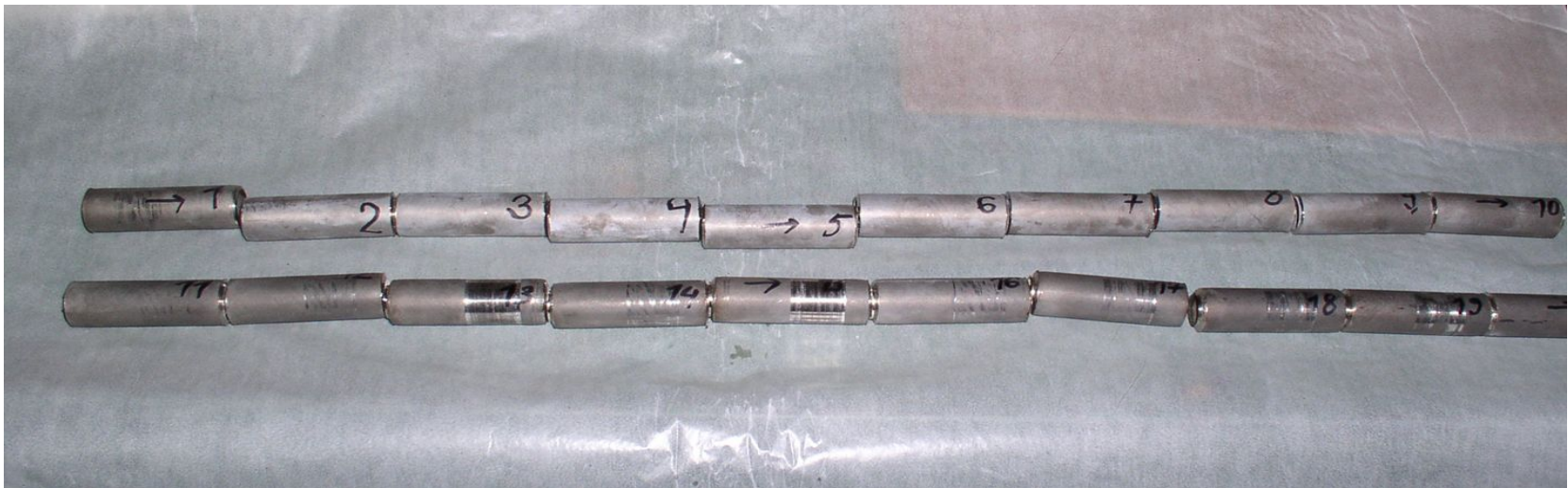
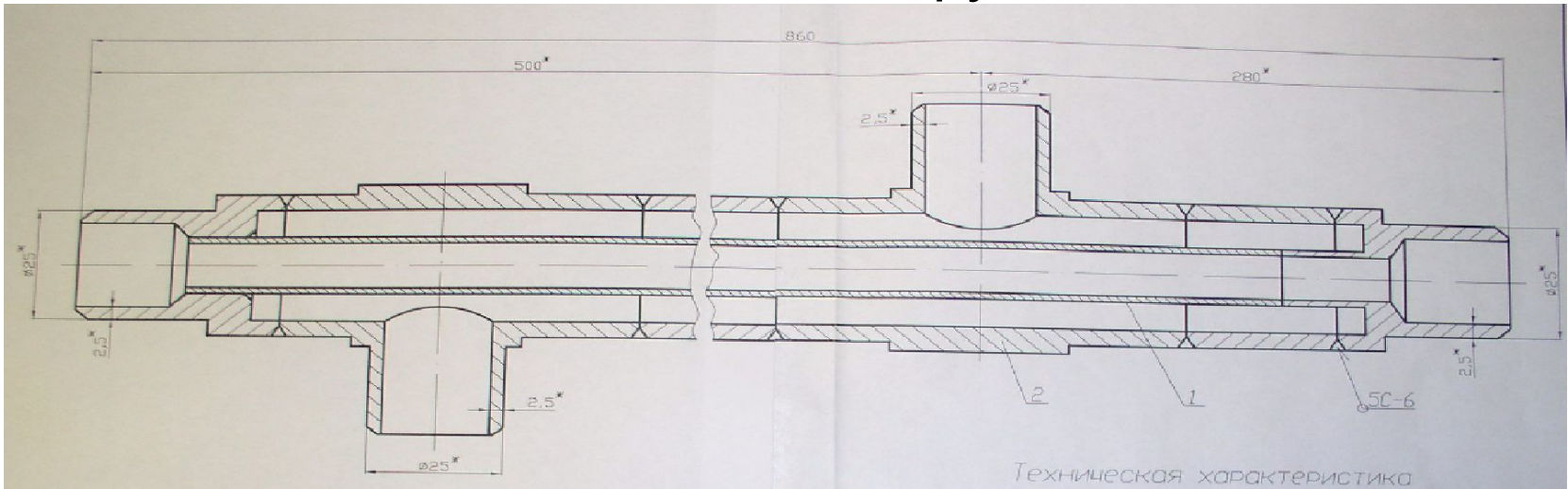
ИССЛЕДОВАНИЯ

Принципиальная схема ВГУ

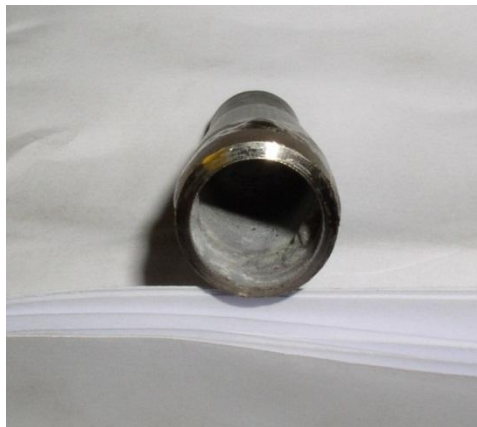


1 – теплообменная трубка; 2 – корпус рекуператора;
3 – нагреватель; 4 – источник примеси; 5 – фильтр взвесей.

Рекуператор с теплообменной трубкой. Образцы с отложениями после разрезки теплообменной трубки



Вид отложений на внутренней поверхности массообменной трубки



1-ый опыт



2-ой опыт

Источник растворенных компонентов стали с материаловедческими образцами

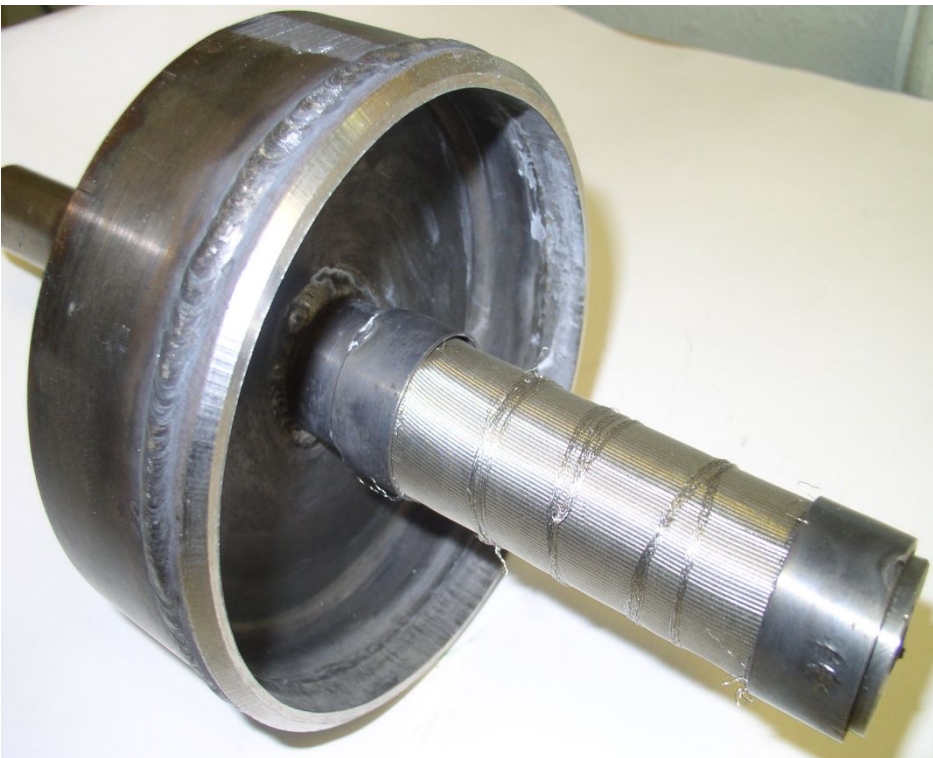


← Вид сбоку

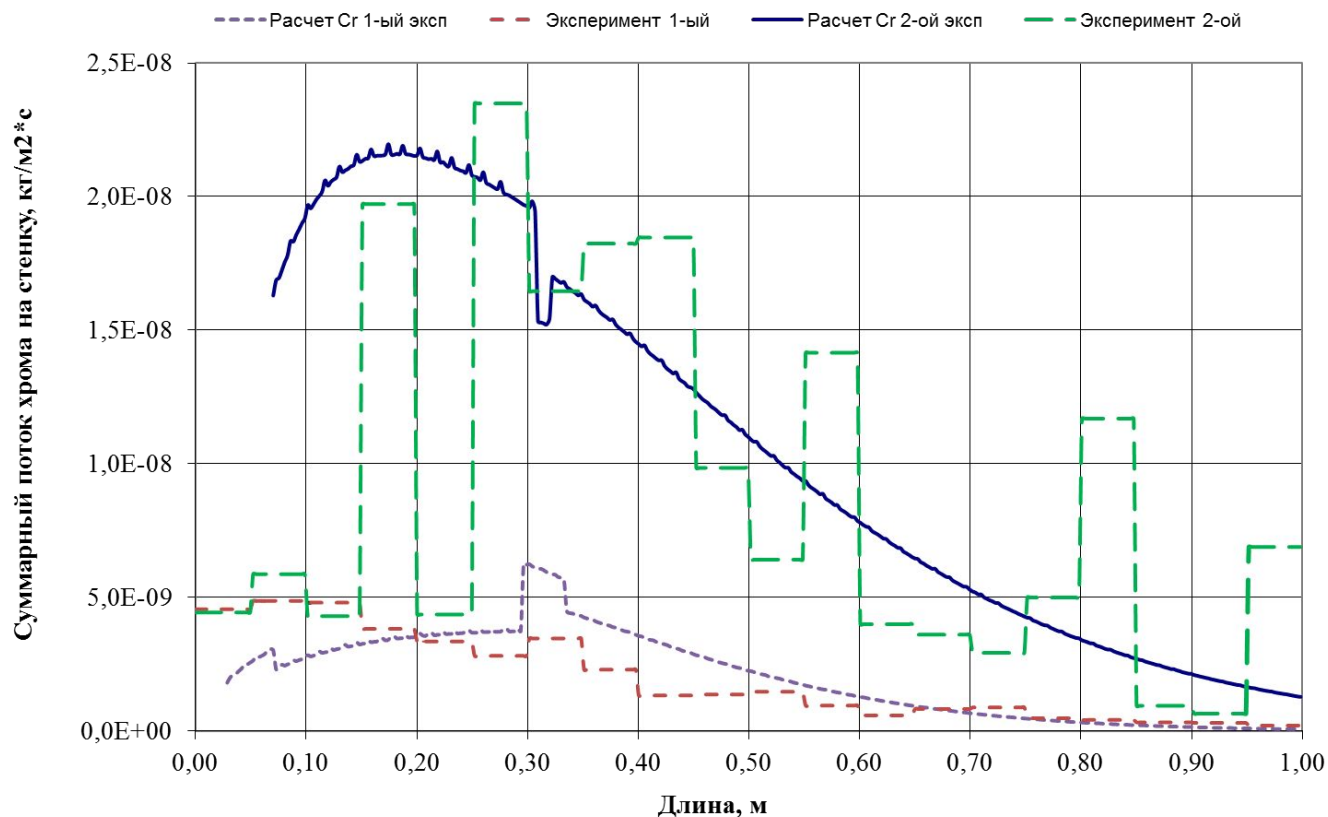
Вид сверху



Фильтр взвесей, до и после испытаний



Общее количество отложений: 6,2 г
Дно фильтра: 5,2 г
Сетка фильтра: 1 г



Распределение удельного потока хрома на стенку по длине канала (концентрация кислорода в натрии 1-ый эксперимент $\approx 80 \text{ млн}^{-1}$, 2-ой эксперимент $\approx 140 \text{ млн}^{-1}$)

Проведены эксперименты и расчетно-теоретический анализ массопереноса продуктов коррозии в охлаждаемом канале с учетом химического взаимодействия компонентов стали с кислородом в натрии. Имеет место соответствие расчета с экспериментом при использовании физико-химических констант, полученных в наших исследованиях.

Уточненные значения констант

Константы	С учетом хим. реакций		Без учета хим. реакций	
	железо	хром	никель	хром
Концентрация примеси на входе в канал, кг/м ³				
2 – 3 млн ⁻¹ кислорода в натрии	-	-	7,5 · 10 ⁻⁶	4,28 · 10 ⁻⁵
80 млн ⁻¹ кислорода в натрии	2,3 · 10 ⁻³	4,5 · 10 ⁻⁴		
140 млн ⁻¹ кислорода в натрии	6,9 · 10 ⁻³	2,7 · 10 ⁻³		
Коэффициент диффузии примеси в натрии, м ² /с	1 · 10 ⁻⁹	5 · 10 ⁻⁹	2 · 10 ⁻⁹ при T < 800 К; 9 · 10 ⁻¹¹ T - 7 · 10 ⁻⁸ при T > 800 К	3 · 10 ⁻⁹
Растворимость примеси в натрии, млн ⁻¹	10 ^{4,72-4116/T}	10 ^{9,35-9010/T}	exp(1,077 - 3615/T)	10 ^{6,97-8920/T} при T < 750 ⁰ C
Концентрация насыщения двойного оксида в натрии, мольные доли (м.д.)	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	-	-
Константа скорости реакции образования двойного оксида	5 · 10 ³ · exp(0,0477/(T-1023)), 1/(м.д. ³ ·с);	1 · 10 ⁸ · exp(0,0477/(T-1023)), 1/(м.д. ² ·с);	-	-
Удельная энергия образования поверхности раздела зародыш-расплав, Дж/м ²			0,255	0,274
Размер зародыша твердой фазы, м			4 · 10 ⁻⁹	10 ⁻⁹

Использование полученных констант позволяет оценить перенос продуктов коррозии в натриевых контурах ЯЭУ как при низком содержании кислорода и водорода в натрии, так и при их повышенном содержании. Такие оценки необходимы для прогнозирования наступления аварийных ситуаций.

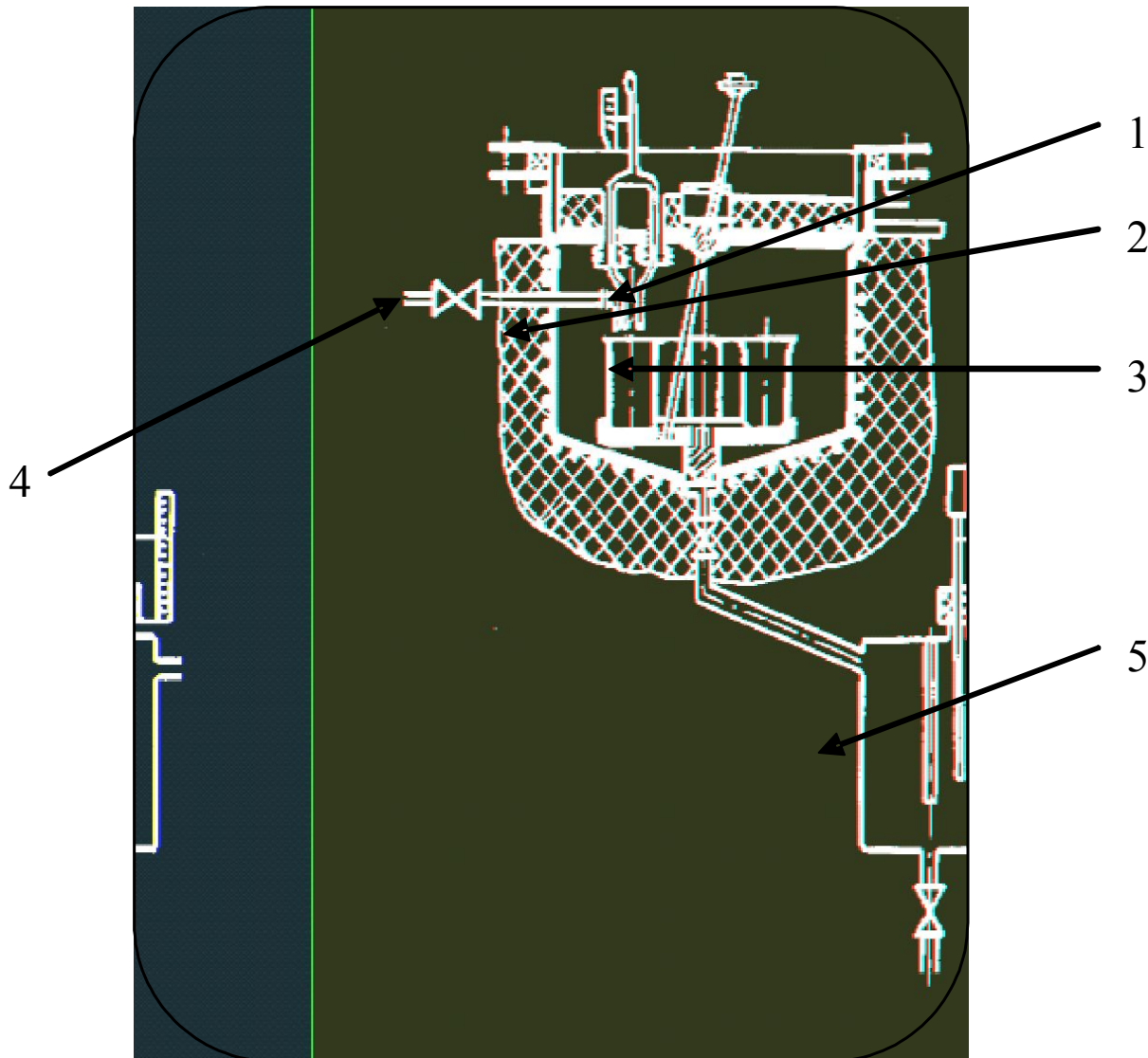
Устройства и методы контроля чистоты натрия и защитного газа

- Требования к системам и методам контроля за содержанием примесей в натрии

Характеристики метода		Диапазон измерений, млн ⁻¹	Пределная чувствительность, млн ⁻¹	Необходимое время измерения
Примеси				
Водород	в Na	0,05÷2	10 ⁻²	≤20 с
		0,1÷10 ³	0,1	
	в Ar	5÷10 ³	2	≤20 с
		5÷10 ³	2	
Углерод*		10 ⁻³ ÷5.10 ⁻¹	5.10 ⁻³	≤ 1 ч
		0,1÷10 ³	~ 1	
Кислород		1÷10	10 ⁻¹	≤20 с
		1÷10 ⁵	1	
Продукты коррозии (Fe, Cr, Ni)		1÷100	1	1 сут.
Литий		1÷100	1	1 сут.
Бор		5÷10	5	1 сут.
Азот		1,6÷100	1,6	3 ч
Хлор		2÷1000	2	3 ч



Устройства и методы контроля чистоты натрия и защитного газа

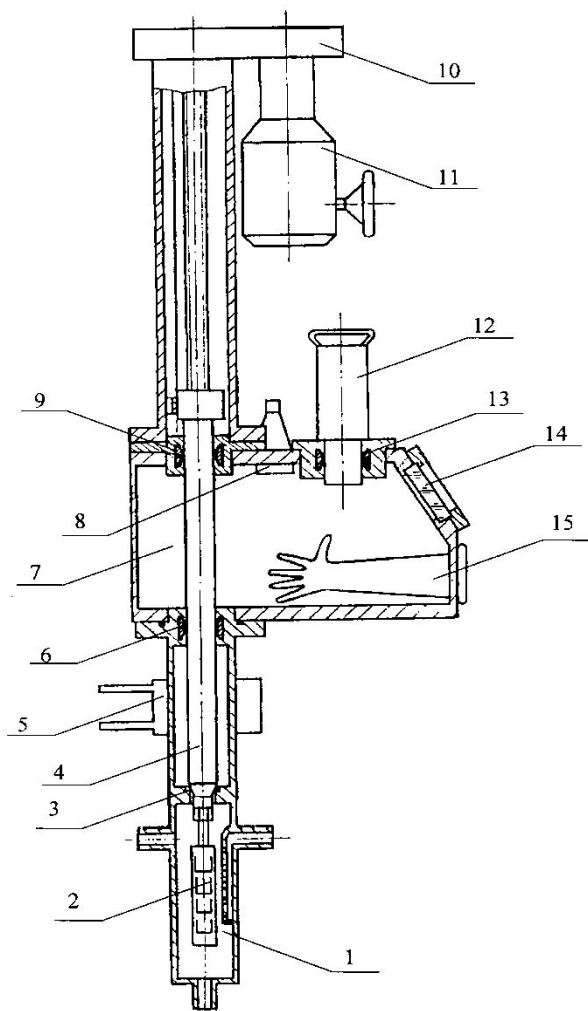


Пробоотборник – дистиллятор.

- 1- вакуумная камера;
- 2- поворотное устройство;
- 3- стаканы;
- 4- сливная трубка;
- 5- конденсатор.

Устройства и методы контроля чистоты натрия и защитного газа

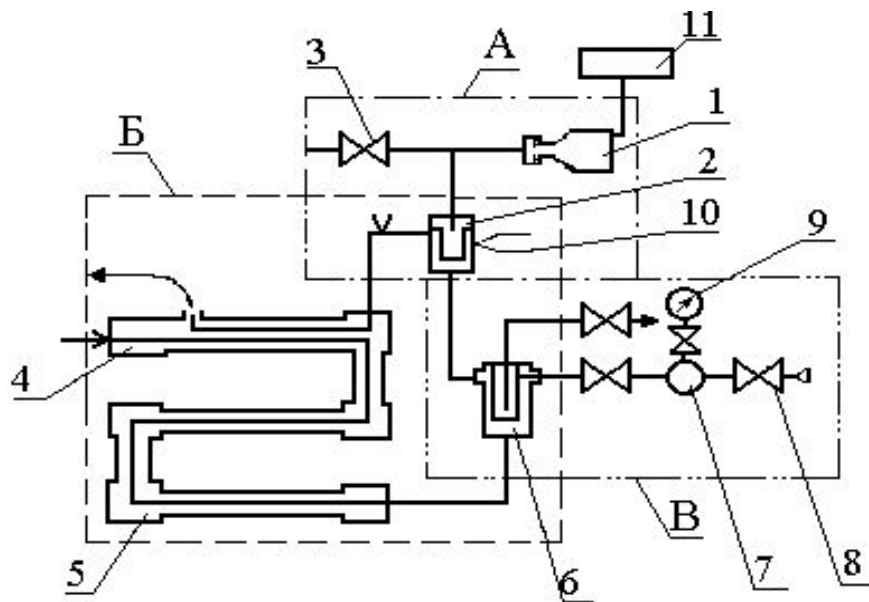
Пробоотборник радиоактивного натрия



- 1 - корпус камеры пробоотбора;
- 2 - кассета со стаканчиками для проб;
- 3 - основное уплотнение;
- 4 - шток;
- 5 - замораживающее уплотнение;
- 6 - нижнее уплотнение бокса;
- 7 - перчаточный бокс;
- 8 - лампа освещения бокса;
- 9 - верхнее уплотнение бокса;
- 10 - редуктор;
- 11 - электропривод;
- 12 - контейнер для транспортировки кассеты с пробами;
- 13 - уплотнение контейнера;
- 14 - стекло; 15 – перчатки

Устройства и методы контроля чистоты натрия и защитного газа

- **Схема индикатора водорода в натрии ИВА-1**



А – блок высоковакуумный;

Б – блок натриевый;

В – устройство калибровочное,

1 – насос НМД – 0,0063,

2 – датчик водорода,

3 – вентиль или пережим вакуумный,

4 – рекуператор,

5 – основной нагреватель,

6 – дозатор водорода,

7 – бачок мерный,

8 – вентили,

9 – манометр,

10 – термопары, 11 – блок питания

Контроль течи воды в натрий

Микротечи $G=10^{-3}-10^{-1}$ г/с

Малые течи $G=10^{-2}-1$ г/с

Промежуточные течи $G=1-100$ г/с

Большие течи $G > 100$ г/с

Условие применимости метода

$$T_{\text{саморзвития}} > T_{\text{обнаружения}}$$

Порог чувствительности – 0,01 млн-1

Собственная постоянная времени

(быстродействие) – 15 с

}ИВА

Сталь 10X2M

$$\tau = \delta g^{-0,8} \exp(9100/T-10)$$

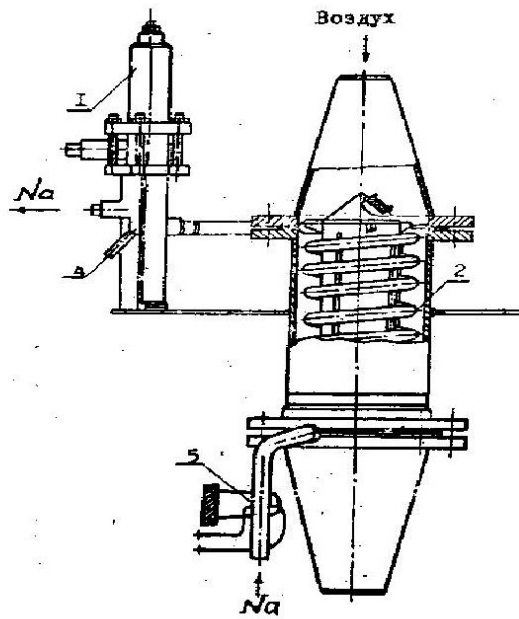
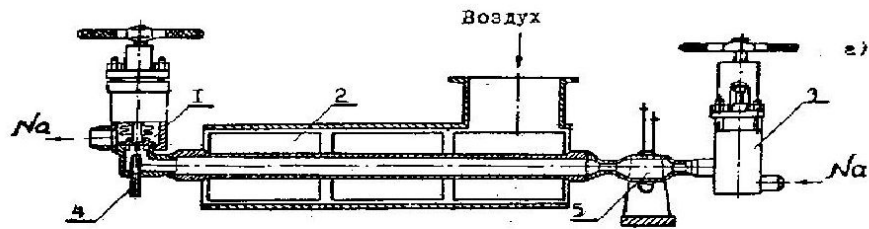
Сталь 03X20H40Б

$$\tau = \delta g^{-0,9} \exp(8100/T-5,65)$$

τ - время саморазвития течи (до $g=1-5$
г/с)

δ - толщина стенки, мм

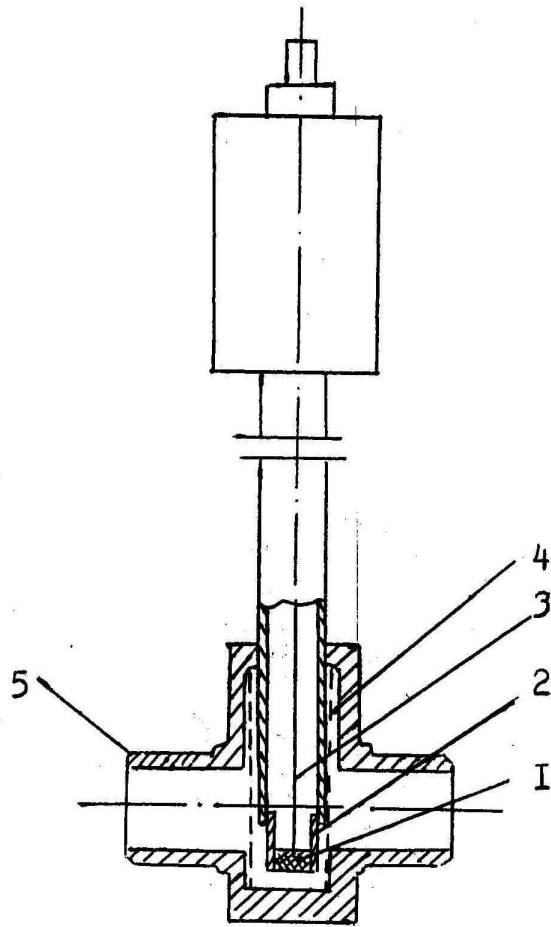
Устройства и методы контроля чистоты натрия и защитного газа



- Конструкции пробковых индикаторов

- 1 – основной вентиль,
- 2 – теплообменник,
- 3 – регулирующий вентиль,
- 4 – карман термопары,
- 5 – расходомер

Устройства и методы контроля чистоты натрия и защитного газа



Электрохимический датчик

1 – таблетка электролита

2 – трубка из железо-никелевого сплава

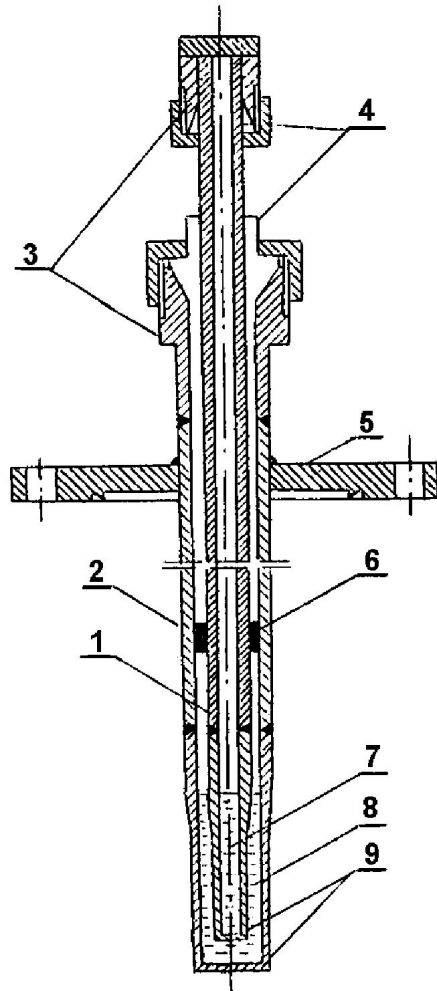
3 – Pt электрод

4 – защитная сетка

5 – подсоединительные патрубки

$$U = t_{\text{ион}} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{сп}}^{\text{O}}}{a_{\text{Na}}^{\text{O}}}$$

Устройства и методы контроля чистоты натрия и защитного газа



Конструктивная схема датчика водорода с жидким протонопроводящим электролитом

1 – внутренняя труба из нержавеющей стали;

2 – внешняя труба из нержавеющей стали;

3 – конусное уплотнение;

4 – тефлон;

5 – фланец;

6 – изолятор из оксида алюминия;

7 – электрод сравнения (Li-LiH);

8 – электролит ($\text{CaCl}_2\text{-CaH}_2$);

9 – мембраны из армко-железа

Устройства и методы контроля чистоты натрия и защитного газа

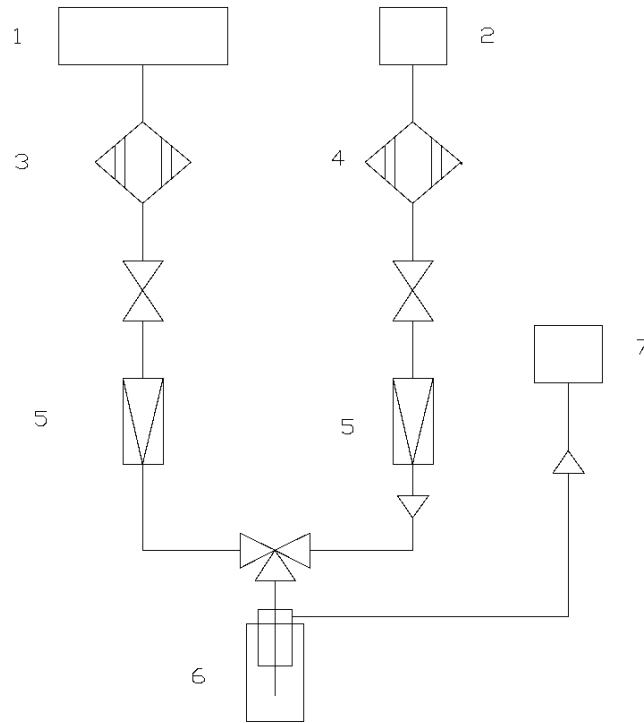


Схема системы детектирования углерода

- 1 – баллон с воздухом;
- 2 – баллон с аргоном;
- 3 – система очистки от углеводородов;
- 4 – система очистки от паров воды и кислорода;
- 5 – регулятор расхода;
- 6 – диффузионный датчик углерода с вюститной смесью;
- 7 – газоанализатор (ЭХЯ)

Устройства и методы контроля чистоты натрия и защитного газа

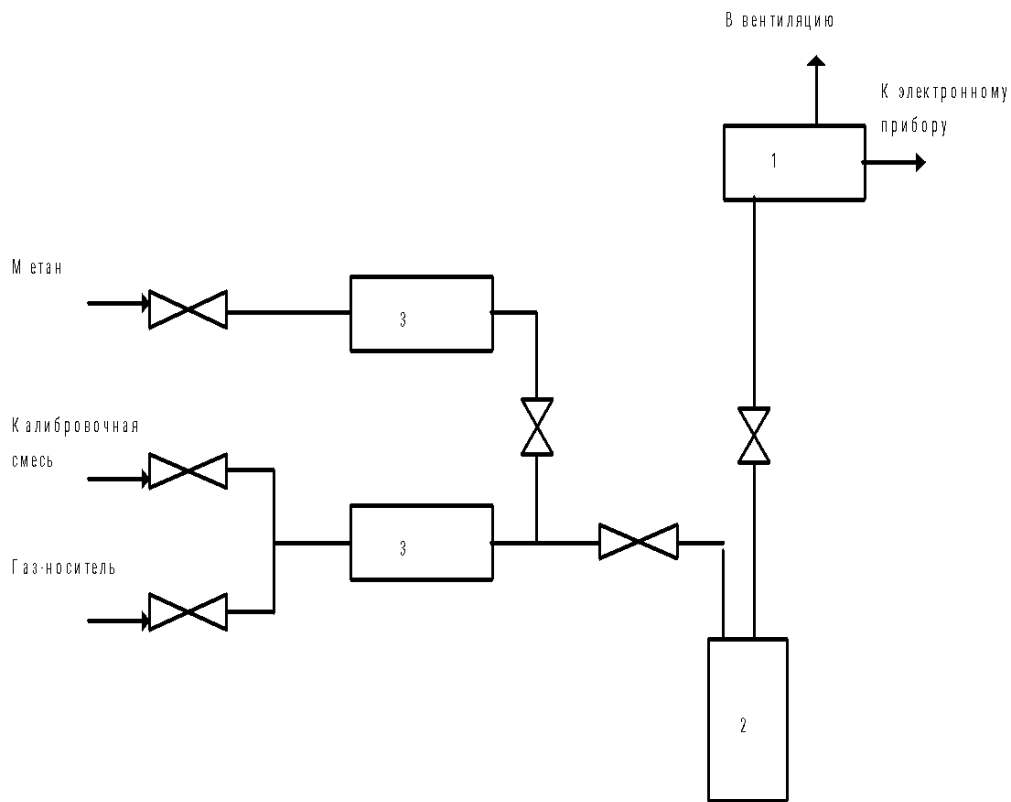


Схема устройства для определения содержания трития в натрии

- 1 – пропорциональный счетчик;
- 2 – зонд с мембраной;
- 3 – расходомер

Технические характеристики отечественных устройств (промышленных и лабораторных образцов) контроля кислорода, водорода, углерода, трития в натрии

Контролируемая примесь	Устройство, датчик	Диапазон концентраций (размерность)	Чувствительность (порог чувствительности)	Температура датчика, °С	Время измерений
Кислород	Пробковый индикатор	5-100 (млн ⁻¹)	7,5-14 % (погрешность)	150-350	1 час
	ЭХДК (ZrO ₂ -Y ₂ O ₃) (ФЭИ)	0,01-100 (млн ⁻¹)	50-60 мВ/порядок конц. (млн ⁻¹)	300-600	15 сек
Водород	Пробковый индикатор	0,05-0,5 (млн ⁻¹)	7,5-19 % (погрешность)	150-350	1 час
	Индикатор ИВА-1У	0,05-0,5 (млн ⁻¹)	0,01-0,02 (млн ⁻¹)	500	2 мин
	ЭХДВ	0,01 (млн ⁻¹) до насыщения	0,01	550-750	15 сек
Водород в газовой полости	СОВ-3	1·10 ⁻³ -50 (об.%)	1·10 ⁻⁴ (об.%)	200-400	15 мин
Углерод	Датчик (мембрана из армо-железа)	5·10 ⁻³ -1 ед. акт.)	5·10 ⁻³ (ед. акт)	750	30 мин
	Датчик (мембрана из армо-железа) с вюститным слоем	5·10 ⁻³ -1 (ед. акт.)	5·10 ⁻³ (ед. акт.)	540-550	30 мин
	Равновесные образцы стандарты (РОС)	5·10 ⁻³ -5·10 ⁻¹ (ед. акт)	5·10 ⁻³ (ед. акт.)	550-850	4-60 час
Тритий	Датчик (никель) с (ППС)	5·10 ⁴ -10 ⁹ (Бк/кг)	5·10 ⁴ (Бк/кг)	550-575	10 мин

Контроль примесей в натрии первого контура

Пробоотборник – К, Са, С, N, Fe, Si, Bi, Ва, Sn, хлориды

Пробковый индикатор – Н₂, О₂

Системы со встроенными в бак реактора датчиками

- 1) Диффузионная мембрана Н₂, Т₂, С
+ газ-носитель
+ регистрирующие приборы
(хроматограф, массспектрометр счетчик активности и др.)
- 2) Электрохимическая ячейка О₂, Н₂, С
+ потенциометр
- 3) Метод образцов стандартов

Перспективные направления

- Размещение ПИ в баке реактора
- Активометры для промышленного применения
- ИВА для условий I контура
- Встроенный блок: диффузионная мембрана (Т₂, С)+ЭХЯ (О₂, Н₂)

Системы оперативного контроля примесей в натрии

В настоящее время разработаны и используются на реакторах БОР-60, БН-350, БН-600 и в лабораторных установках:

- пробковый индикатор (ПИ),
- индикатор водорода автоматический (ИВА),
- электрохимическая ячейка (ЭХЯ),
- устройство контроля цезия (ЦеНа)

Системы	ПИ	ИВА	ЭХЯ	ЦеНа
Разработчик	ФЭИ	ФЭИ	ФЭИ, ЦИЯИ (ГДР)	НИИАР
Порог обнаружения примеси, млн ⁻¹	О ~1 Н ~0,02	Н 0,01 ÷0,06	О ~0,2	Сs
Инерционность (время измерения), с	<1800	15	60	<600

Индикатор **ИВА** – основной инструмент обнаружения течи воды в парогенераторах. В системах оперативного контроля **H₂** и **летучих продуктов деления** в защитном газе используются специальные **фильтры паров Na** и побудители расхода (I контур).

Методы контроля и анализа содержания примесей в натрии

Для проведения анализа натрия в полном объеме проводят два отбора проб металла:

- отбор без дистилляции в кварцевые и никелевый стаканы объемом 10 см^3 для анализа на металлические примеси, азот, кремний и хлориды;
- отбор с дистилляцией натрия в кварцевые стаканы объемом 10 см^3 для определения углерода.

Для проведения химических анализов используют в основном методики, разработанные в ГНЦ РФ-ФЭИ.

Содержание **углерода** (нелетучих форм) определяют дистилляционно-потенциометрическим методом. Предел обнаружения метода $4 \cdot 10^{-4}\%$ масс. Доверительные границы погрешности результата анализа установлены для диапазона определяемых содержаний от $4,4 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}\%$ масс, граница относительной погрешности $\pm 45\%$.

Содержание **азота** (нитридных форм) определяют фотоколориметрическим методом. Предел обнаружения метода $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ масс. Доверительные границы погрешности результата анализа установлены для диапазона определяемых содержаний от $1,6 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}\%$ масс., границы абсолютной погрешности $(1,6 \div 4,5) \cdot 10^{-4}\%$ масс.

Содержание **хлоридов** определяют ионометрическим методом. Предел обнаружения метода $1 \div 2 \cdot 10^{-4}\%$ масс. Диапазон измерений $(1 \div 5) \cdot 10^{-3}\%$ масс., границы относительной погрешности $(38,8 \div 6,4) \times 10^{-3}\%$ масс.

Содержание элементов-примесей **кальция, железа, олова, бария, висмута и кремния** определяют прямым атомно-эмиссионным методом. Чувствительность метода составляет $5,3 \cdot 10^{-4}\%$ масс. для кальция, $2 \cdot 10^{-3}\%$ масс. для железа и олова, $1 \cdot 10^{-3}\%$ масс. для бария, $7,8 \cdot 10^{-4}\%$ масс. для кремния.

Определение содержания **калия** и общей щелочности в пересчете на натрий проводят по ГОСТ 3273-75. Пламенно-фотометрический метод основан на измерении интенсивности излучения резонансных линий лития и калия, возбуждаемых в ацетилено-воздушном пламени. Предварительно пробу натрия переводят в солянокислый раствор. Предел обнаружения метода составляет для калия 30 млн^{-1} , для лития 3 млн^{-1} .

Содержание **цезия-137** определяют прямым гамма-спектрометрированием проб натрия. Нижний предел измерения составляет $1 \cdot 10^2 \text{ Бк/кг}$.

Содержание **кислорода и водорода** определяют методом пробкового индикатора. Нижний предел обнаружения кислорода составляет $1 \cdot 10^{-4}\%$ масс., для водорода $1 \cdot 10^{-5}\%$ масс. Относительная погрешность метода пробкового индикатора составляет до $\pm 50\%$.

Методы контроля и анализа содержания примесей в натрии

Метод определения углерода (сумма нелетучих форм) основан на отгонке металлического натрия из пробы дистилляцией в вакууме при остаточном давлении $\leq 0,13$ Па и температуре 360-380°C, последующем сжигании дистилляционного остатка в токе кислорода при 1100°C и потенциометрическом определении количества выделившегося диоксида углерода с помощью поглотительного раствора на основе баритовой воды при $\text{pH}=10,0\pm 0,5$. Предел обнаружения метода составляет 5 млн^{-1} при навеске пробы натрия 10 г.

Определение кислорода, находящегося в натрии в виде окислов, гидроксида и карбоната натрия, включает предварительное удаление металлического натрия из пробы испарением в вакууме при остаточном давлении $\leq 0,13$ Па и температуре 360-380°C, растворение дистилляционного остатка в воде и последующее ацидометрическое титрование образовавшегося при этом гидроксида, эквивалентного количеству кислорода в анализируемой пробе. Предел обнаружения метода составляет 5 млн^{-1} при навеске пробы натрия 10 г.

Метод определения нитридной формы азота основан на растворении пробы натрия в воде, отгонке образующегося аммиака с потоком аргона, поглощении в кислотном растворе и колориметрировании раствора после добавления реактива Несслера. Предел обнаружения метода составляет 1 млн^{-1} при навеске пробы натрия 2-3 г.

Для определения металлических примесей используются атомно-эмиссионный и пламенно-фотометрический методы. Прямой атомно-эмиссионный метод позволяет определить одновременно примеси бериллия, магния, кальция, хрома, бария, алюминия, титана, ванадия, стронция, молибдена, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, серебра, кадмия, галлия, индия, олова, свинца и висмута с чувствительностью в пределах $1-10 \text{ млн}^{-1}$. Для повышения чувствительности метода и, как следствие, надежности получаемых результатов производится предварительное концентрирование путем отделения основной массы натрия. В этом случае метод включает внесение в пробу навески графита (150-200 мг), дистилляцию натрия в вакууме при остаточном давлении $\leq 0,13$ Па и температуре 350-370°C, обработку дистилляционного остатка хлористым водородом и сжигание в дуге постоянного тока. Чувствительность метода с концентрированием примесей составляет $0,05-0,5 \text{ млн}^{-1}$.

Содержание радиоактивных примесей в натриевом теплоносителе первого контура определяется прямым гамма-спектрометрическим измерением отобранных проб. Снятие гамма-спектров производится с помощью германий-литиевого детектора, связанного с гамма-спектрометром. Расшифровка гамма-спектров позволяет установить величины удельных активностей радионуклидов, распад которых сопровождается гамма-излучением.

Определение содержания альфа-нуклидов (полония, плутония, урана) основано на переведении пробы натрия в раствор и последующем избирательном осаждении на люминофоре Б-3С (сульфид цинка, активированный серебром) полония при $\text{pH}=1,0-1,5$, плутония при $\text{pH}=3,0\pm 0,1$ и урана при $\text{pH}=5,8\pm 0,2$. Радиоактивность элементов определяют путем радиометрических измерений числа фотовспышек, возникающих под действием альфа-частиц на кристаллах люминофора. Предел обнаружения метода составляет $0,007 \text{ Бк/г}$ натрия.

Методы контроля и анализа содержания примесей в натрии



Методы контроля и анализа содержания примесей в натрии

Контроль примесей в защитном газе необходим для избежания неконтролируемых загрязнений теплоносителя при проведении технологических операций. В процессе эксплуатации АЭС анализ защитного газа позволяет получить информацию о разгерметизации твэл – появление ГПД в аргоне ГПР – и о течи парогенератора – водород в аргоне второго контура. Были разработаны и внедрены в промышленном масштабе методики анализа примесей в газе с использованием стандартных приборов: газового хроматографа ЛХМ-8, «Циркон», «Байкал», газоанализатора ВТИ, которые позволили контролировать кислород, азот, летучие углеродосодержащие примеси в пределах 10^{-7} – 10^{-3} об. доли.

Для контроля водорода в аргоне второго контура и ГПД в ГПР были разработаны специальные схемы отбора газа. Их основными составляющими являются фильтры для очистки от паров натрия, нагнетатели газа (для первого контура) и системы регистрации примесей. Для контроля водорода в системе используется кондуктометрический анализатор водорода КАВ-7. Система внедрена и использована на установках БН-350 и БН-600.

В последние годы разработаны, изготовлены и прошли испытания новые приборы и устройства контроля водорода (приборы СОВ и АВ).

The intensity of the particles source



The intensity of the volumetric source of particles I_1 (m) can be calculated in two ways. The first method is based on using the Thomson equation to determine the critical saturation of the solution c_{cr} . In this case, the concentration of the particles nuclei formed is determined as the difference between the concentrations with critical supersaturation and saturated solution, taking into account the correction factor k_1

$$c_n = c_{cr} - k_1 c_s$$

The density of the particle mass distribution by size

$$\phi_n(l) = a/l_e (l/l_e)^{a-1} \exp(-(l/l_e)^a)$$

where l_e and a are constants for a given disperse system

Density of the mass distribution of the embryos of particles by mass

$$f_n(m) = c_n \phi_n(l) l / (3m^2)$$

Finally we get

$$I_1(m) = f_n(m) m \, dm/dT$$

The intensity of the particles source



The second way of calculating the intensity of a volumetric source of particles is to use the results of the kinetic theory of homogeneous nucleation

$$I_1(m) = J(m) \, dm$$

The rate of nucleation in a supersaturated liquid

$$J(m) = K(m) \cdot \exp\left(-\frac{W_k}{k \cdot T}\right)$$

where $K(m)$ is the kinetic coefficient of homogeneous nucleation;

W_k is the energy of the formation of a spherical nucleus from solution;

k is the Boltzmann constant.