# 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-	Н	С	N	0	Продукты коррозии:	Пŗ	одукты	делени	1 <b>Я</b> :
ситель					Ti, Cr, Fe, Ni	Т	Kr, Xe	Ι	Cs
Li	+	+	++	++	+	$\oplus$	$\oplus \oplus$	$\oplus \oplus$	$\oplus \oplus$
Na	+	+	$\otimes$	++	+	$\oplus$	$\oplus \oplus$	$\oplus \oplus$	$\oplus \oplus$
K	+	+	$\otimes$	++	+	$\oplus$	$\oplus \oplus$	$\oplus \oplus$	$\oplus \oplus$
NaK	+	+	$\otimes$	++	+	$\oplus$	$\oplus \oplus$	$\oplus \oplus$	$\oplus \oplus$
Cs	+	+	?	++	+	$\oplus$	$\oplus \oplus$	$\oplus \oplus$	$\oplus \oplus$

+ – присутствует;

++ – присутствует в значительных количествах;

- поступает в теплоноситель за счет диффузии через оболочку твэл; в  $\oplus$ 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  $\otimes$ 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 ү-излучением, осколки деления;
- диффузия водорода из водяного контура в парогенераторах натрийвода;

– аварийные ситуации – протечки воды в парогенераторах натрий-вода, Интенсивироствы истовниковгодределяется 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.



Источники	Механизм	Состояние	Механизм	Состояние	Отрицательный
примесей	выноса	в потоке	осаждения	на стенке	эффект

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 "натрийнатрий";

8 - Центральная поворотная колонна с механизмами СУЗ;

9 - Активная зона.



### Схема основных путей массопереноса примесей в полном контуре быстрого реактора

1 – система подпитки аргоном: поступление с аргоном: H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

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 промтеплообменнкиком (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.

Исследования состава взвесей, присутствующих в натрии экспериментальных установок

#### Источники взвесей

□кристаллизация примесей в объеме натрия □химические реакции

эрозии материала поверхности, в т. ч. отложений

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

#### Результаты химико-спектрального анализа осадка с м/к фильтров

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

Исследования состава взвесей, присутствующих в натрии экспериментальных установок

Результаты микроскопического анализа частиц, расположенных на подложках

№ опыта	Диапазон размеров частиц,	Размеры основного
	МКМ	количества частиц, мкм
1 (СИД)	30x152x1	6x8
2 (СИД)	45x201x0,5	6x10
3 (КР)	40x151x1	6x8

Поток частиц, осаждающихся на стенки канала

где К - коэффициент отложения;

С<sub>ч</sub> - концентрация частиц в потоке жидкости.

На основании известных экспериментальных данных для различных жидкостных взвесенесущих потоков получены полуэмпирические зависимости для расчета величины К взвесенесущего потока натрия  $K = U^* (2,08 \ 10^{-4} \ I^2 \ U^{*2} + 5,35 \ 10^{-25} \ T/(I \ \rho))/v^2$  при I < 31 v/U\* K = 0,2 U при I > 31 v/U\*

где U\*- динамическая скорость потока;

I - размер частицы;

Т - температура натрия (К);

ρ - плотность натрия;

v - вязкость натрия.

Для круглых каналов величина динамической скорости рассчитывается по формуле:

U\* = U / (5,15 lg Re - 4,64) критерий Рейнольдса;

- U средняя скорость потока;
- D лиаметр канапа

где Re = U D/v -

Критическая скорость транспортировки взвесей потоком

теплоносителя

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

$$U_{\kappa}^{*} = (k_{\tau} (k_{a}/l + \pi g (\rho_{u} - \rho) | / 6) 10,5 \rho)^{0.5}/k_{c}$$
  
при l<sub>+</sub> < 5;  
k<sub>T</sub> (k<sub>a</sub> +  $\pi g (\rho_{u} - \rho) |^{2} / 6)$   $v^{0,18}$   
U\*<sub>k</sub> =  $(\frac{1}{\rho(5,18 k_{c}^{2,44} + 0,076 k_{\tau} |_{+}^{0,56})})^{0,41}$   $\frac{1}{\rho(0,591)}$ 

где I<sub>+</sub> = I U\*/  $\nu$ ;  $\rho_{q}$  - плотность материала примеси;

k<sub>т</sub> ,k<sub>a</sub> ,k<sub>c</sub> - коэффициенты трения, адгезии и сферичности частиц.



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.

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. 12

						Температура, °С						
Характеристика элемента контура		Объем натрия,	Расход,	Ско- рость,	Омываема я поверхност ь.	на	трий	стен	нка			
					M3	кг/с	M/C	, M <sup>2</sup>	BX.	вых.	BX.	ВЫХ.
	Элеме	ент натрі	иев. тракта			•						•
си			Входной учас	ток	1 25			15/7	277	277	277	294
ст		ag 📙	Наизотары	1	1,00			1941	JII	511	311	304
· '	AKINDAG		участок		0.82	4400	80	940	377	550	384	642
ем	зона		Выходной		0,02	1100	0,0	0.10	011	000	001	0.12
			участок		0,51			578	550	550	642	642
a			Вх. стерж.	чехол	1,35			582	377	377	380	438
	Зона	y.	ł		1,35			415	377	377	377	377
п			Неизотерм, уч	асток								
a	BOC-				0,82	2040	1,3	472			438	640
pa	произ-во	дст. В	∍куч.∣ стер	ж.	0,51			315			640	656
			чех	ол	0,51			123			570	596
лл			Входной									077
	×pa-		участок		0,6			683	311	377	377	377
	нили-	.	чеизотерм. уч	асток	0.00	440	0.40	242			077	0.40
K	щe		Римориой		0,36	110	0,46	313			311	648
aH			рых однои		0.02			255			619	649
_	— —				0,23	15	0.017	200			040	040
a		зитронна Эме	ая подпорка		0,0	26	0,017	1700				
			аны		/1	6600	<u> </u>	270	550	550		
	хняя камер моза/тонци	и топпол	обмонник		41	0000	0,00	270	000	000		
ripu	межуточны		зоменник		6 1×6	1100×6	07	1590×6	550	377		
Bca	сывающая	камерат	насоса		0,170	TICONO	0,1	1000/0	000	011		
000	сывающая	Kalinopa	laceca		20x3	2320x3	0.7	190x3	377	377		
Нап	арный труб	товодно	1		3x3	2320	1.28	16x3	377	377		
Нап	арный калл	тектар	1		13	6950	.,					
сис-	тема Тт	оакт про	- Холодн	-10	10	4	013÷05				377	250
	· - · · · - · · -	качки	ловуши	и			0,10 0,0					
пар	ал- Л	тову-шек	Донная ч	асть								
лельных бака реактора		70	2,4	0,13÷ 0,01	80							
кана	a-	Канал (	охлаждения б	ака			r r					
лов			реактора		16	280	0,17	550	377	377		
	Протечка и	із напорн	ного коллекто	ba	81	350	0,023	230	377	377		
				÷ 0,01					4.2			

12

### Продукты коррозии

#### Поступление частиц взвесей в различные участки первого контура БН-600

 $V dc_{u}/d\tau = (\Sigma I_{i} - \Sigma K_{i} S_{i} f_{i} c_{u})$   $\Sigma I_{i} = 40 \kappa r/rog$ 

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	Концен	Потоки частиц, мкг/с				
частиц,	трация					
			1	I		
МКМ	частиц	Активная	Зона	Храни	Промеж	
	в натрии,	зона	воспроиз	лище	уточный	
	кг/ м <sup>3</sup>		водства		теплооб	
					менник	
0,01	2,5 10 <sup>-6</sup>	843	50	0,73	375	
0,1	2,3 10 <sup>-5</sup>	864	47	0,70	357	
1,0 (без учета	4,5 10 <sup>-6</sup>	1252	3,9	0,02	12	
срыва частиц в						
активной зоне)						
1,0	<b>4</b> ,0 10 <sup>-4</sup>	0	238	1,8	1028	
5,0	<b>3,4 10</b> <sup>-5</sup>	0	355	1,4	912	
10	8,5 10 <sup>-6</sup>	0	357	1,4	910	

### Моделирование массопереноса продуктов коррозии в первом контуре быстрого реактора

### <u>Массоперенос</u>

- длительные сроки эксплуатации;
- повышенные параметры;
- нештатные ситуации
- безопасность
- экономические показатели

Система: теплоноситель-конструкционный материал-примесь

<u>Процессы:</u> 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 Натрий, очищенный холодной ловушкой Среда: (температура холодной ловушки < 130°С) 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

Плотность распределения массы частиц по размерам (закон Беннета)

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

где *l*е и а – постоянные для данной дисперсной системы.

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

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

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

Нормальный закон Гаусса

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

Логарифмически нормальный закон

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

Концентрация частиц размером от *l* до *l*+d*l* (1/м<sup>3</sup>)

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

с - концентрация всех частиц (кг/м<sup>3</sup>); m(l) - масса одной частицы.



Плотности распределения исходной массы взвесей (зародышей частиц) по размерам частиц по закону Беннета для различных определяющих параметров: 1 - a = 9,  $l_e$  = 1,77·10<sup>-9</sup> м; 2 - a = 6,  $l_e$  = 2,5·10<sup>-9</sup> м; 3 - a = 4,  $l_e$  = 3·10<sup>-9</sup>



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

- 1 по закону Беннета (*a* = 9; *l*<sub>p</sub> = 1,77·10<sup>-9</sup> м);
- 2 по закону Гаусса ( $\sigma$  = 4,76 10<sup>-8</sup> м;  $I_e$  = 1,77·10<sup>-9</sup> м);
- 3 логарифмически нормальное распределение ( $\sigma$  = 1,1265;  $I_e$  = 1,77·10<sup>-9</sup> м).

 $m = \pi l^3 \rho_p/6$ (6)Изменение размера частицы  $dl = (1/3)(6/(\pi \rho_p)^{1/3} m^{-2/3} dm$ (7) $dn(m) = c \varphi(l) l dm / (3m^2).$ (8)Плотность распределения частиц по массам (спектр масс), 1/(м<sup>3</sup> кг)  $f(m) = dm(m)/dm = c \Phi(l) l / (3m^2)$ Плотность распределения массы взвеси по массам частиц (1/м<sup>3</sup>) g(m) = dc/dm = f(m) m (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  $\Phi(l) = 3 \text{ m}^2 f(m)/(c l) = 3 \text{ m } g(m)/(c l)$ (11)При этом суммарная концентрация частиц определяется интегрированием  $c = \int f(m) m dm$ 21

(

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

### Одномерная модель

Эволюция дисперсной системы (кинетическое уравнение коагуляции)

$$\frac{df(m)}{d\tau} = \frac{1}{2} \int_{0}^{m} \beta(m - m') f(m - m') f(m') dm' - \int_{0}^{\infty} \beta(m, m') f(m) f(m') dm' + \frac{I1(m) + I2(m)}{m \cdot dm} - k_{o}(m) f(m) \frac{S}{V} - kz(m) f(m)$$

т, т'- массы соударяющихся частиц;

 $\beta$  – 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/(м<sup>3</sup> · c).

 $\infty$ 

Плотность потока частиц на стенку канала  $J = \int k(m) f(m) m dm$ 

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

Ядро кинетического уравнения

$$\begin{split} \beta &= (2/3) \ (k_{\rm b} T/\mu) \ (m^{1/3} + m'^{1/3}) \ (m^{-1/3} + m'^{-1/3}) + \\ &+ 0.31 (\epsilon_{\rm o} \rho/\mu)^{1/2} (m^{1/3} + m'^{1/3})^3/\rho_{\rm p} \end{split}$$

 $\mu$  - динамическая вязкость;  $\epsilon_{_{\rm O}}$  - энергия турбулентных пульсаций

<u>Изменение во времени концентрации растворенной</u> <u>примеси</u>  $\frac{dc_d^f}{d\tau} = \frac{4\beta_t(c_d^w - c_d^f)}{D_k} - \int_0^{mx} 6\beta_p \cdot f(m) \cdot m \frac{c_d^f - c_s^f}{\rho_p l} dm$ 

 $c_{d}^{w}$  и  $c_{s}^{f}$  – концентрации примеси у стенки канала и насыщения;  $\beta_{t}^{}$  и  $\beta_{p}^{}$  – коэффициенты массоотдачи от стенки канала и поверхности частиц;  $\rho_{p}^{}$  и / – 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)

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

Концентрация насыщения примеси в натрии

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

Коэффициент отложения

ko = U\* (2,08  $10^{-4} l^2 U^{*2} + 5,35 10^{-25} T/(l \rho))/v^2$ при  $l \le 31 v/U^*$ ko = 0,2 U\* при  $l > 31 v/U^*$ ko =0 при U>U<sub>x</sub>

# 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 c); 4 верхняя камера (5,28 c) + смесительная камера (6,05 c) + коллектор ПТО (0,63 c); 5 - ПТО (6,63 c);
- 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 (после слияния потоков из этих участков) рассчитывается

f(m) = (f1(m)g1 + f2(m)g2 + f3(m)g3)/(g1+g2+g3)

выходе из каждого участка. выходе из параллельных участков контура после слияния потоков натрия из этих участков рассчитывается аналогично

где c'al, c'a2, c'a3 - концентрации растворенной примеси в

27

#### 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)

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% 29

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 млн<sup>-1</sup> и они, наряду с растворенными компонентами конструкционного материала, в основном определяют массоперенос продуктов коррозии в контур 30

### Одномерная модель



W, кг/(м<sup>2</sup> C)

L, M

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

### Одномерная модель



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-примеськонструкционный 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 слаборастворимых продуктов реакции.

### Описание модели

### Реакция образования оксида хрома

 $Cr + 2Na_2O = 3Na + NaCrO_2$ 

### Кинетическое уравнение реакции

$$dc(NaCrO_{2})/dT = K^{\rightarrow}(c(Cr)c(Na_{2}O)^{2} - c(NaCrO_{2})/K)$$
$$K = K_{T}c(NaCrO_{2})_{s} / c(Cr)_{s}c(Na_{2}O)_{s}^{2}$$

 $K_T = a(NaCrO_2) a(Na)^3 / a(Cr) a(Na_2O)^2 - константа равновесия$  $(<math>K_T = exp(-\Delta G^0/RT)$ )  $K^{\rightarrow}$  - константа скорости реакции

### Описание модели

Дифференциальные уравнения для концентраций компонент реакции

$$dc(Cr)/dT = - dc(NaCrO_2)/dT + 4\chi_x(c(Cr)_w - c(Cr))/D_k$$

$$dc(Na_{2}O)/dT = -2dc(NaCrO_{2})/dT + 4\chi_{o}(c(Na_{2}O)_{w} - c(Na_{2}O))/D_{k}$$

dc(NaCrO<sub>2</sub>)/dт =dc(NaCrO<sub>2</sub>)/dт +  $4\chi_{ox}$  (c(NaCrO<sub>2</sub>)<sub>w</sub> - c(NaCrO<sub>2</sub>))/D<sub>k</sub> D<sub>k</sub> – диаметр канала;

χ<sub>i</sub> – коэффициент массообмена компонента реакции со стенками канала.

 $\chi_i = Nu_d D_i / D_k$ Nu<sub>d</sub> = 5 + 0,025 Pe<sub>d</sub><sup>0,8</sup>, Pe<sub>d</sub> = UD<sub>k</sub> / D<sub>i</sub>

# Массоперенос продуктов коррозии в натриевых контурах, математическое моделирование и экспериментальные

при**ИСАЛАВАНИВ**ТУ



1 – тепломассообменная трубка; 2 – корпус рекуператора;

3 – нагреватель; 4 – источник примеси; 5 – фильтр взвесей. <sup>37</sup>

### Рекуператор с тепломассообменной трубкой. Образцы с отложениями после разрезки массообменной 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 ≈ 80 млн<sup>-1</sup>, 2-ой эксперимент ≈ 140 млн<sup>-1</sup>)

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 исспелованиях.

## Уточненные значения констант

	С учетом хи	им. реакций	Без учета хим. реакций	
Константы	железо	хром	никель	хром
Концентрация примеси на входе в канал, кг/м <sup>3</sup>				
2 – 3 млн <sup>-1</sup> кислорода в натрии	-	-	7,5 · 10 <sup>-6</sup>	4,28 · 10 <sup>-5</sup>
80 млн <sup>-1</sup> кислорода в натрии	2,3 10-3	4,5 10-4		
140 млн <sup>-1</sup> кислорода в натрии	6,9 · 10 <sup>-3</sup>	$2,7 \cdot 10^{-3}$		
Коэффициент диффузии примеси в натрии, м <sup>2</sup> /с	1.10-9	5.10-9	2 · 10 <sup>-9</sup> при Т<800 К; 9 · 10 <sup>-11</sup> Т - 7 · 10 <sup>-8</sup> при Т > 800 К	3 · 10 <sup>-9</sup>
Растворимость примеси в натрии, млн <sup>-1</sup>	10 <sup>4,72-4116/T</sup>	10 <sup>9,35-9010/T</sup>	exp(1,077 - 3615/T)	10 <sup>6,97-8920/Т</sup> при T < 750 <sup>0</sup> C
Концентрация насыщения двойного оксида в натрии, мольные доли (м.д.)	10-8	10-8	-	-
Константа скорости реакции образования двойного оксида	5 · 10 <sup>3</sup> ·exp(0,0477/(Т-1 023)), 1/(м.д. <sup>3</sup> ·c);	1·10 <sup>8</sup> ·exp (0,0477/(T-1023)), 1/(м.д. <sup>2</sup> ·c);	-	-
Удельная энергия образования поверхности раздела зародыш- расплав, Дж/м <sup>2</sup>			0,255	0,274
Размер зародыша твердой фазы, м			4 10 <sup>-9</sup>	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.

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

Характеристики		Диапазон	Предельная	Необходимое	
метода		измерений,	чувствительность,	время	
Примеси		млн-1	млн	измерения	
		0,05÷2	10-2	<20	
	BINA	$0,1 \div 10^{3}$	0,1	$\geq 20 c$	
Водород		$5\div10^3$	2	<20	
	вAr	$5\div10^3$	2	$\leq 20 c$	
		$10^{-3} \div 5.10^{-1}$	5.10-3	~ 1	
Углерод*		$0,1 \div 10^{3}$	~ 1	≤1ч	
		1÷10	1÷10 10 <sup>-1</sup>		
Кислород		$1 \div 10^{5}$	1	≥20 c	
Продукты коррозии	a (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	3ч	
Хлор		2÷1000	2	3ч	



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

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

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<sup>-3</sup>-10<sup>-1</sup> г/с Малые течи G=10<sup>-2</sup>-1 г/с Промежуточные течи G=1-100 г/с Большие течи G > 100 г/с



Сталь 10Х2М Сталь 03Х20Н40Б T=δg<sup>-0,8</sup>exp(9100/T-10) T=δg<sup>-0.9</sup>exp(8100/T-5,65)

τ- время саморазвития течи (до g=1-5 г/с)
δ- толщина стенки, мм



- Конструкции пробковых индикаторов
- 1-основной вентиль,
- 2-теплообменник,
- 3 регулирующий вентиль,
- 4 карман термопары,
- 5 расходомер



### Электрохимический датчик

- 1 таблетка электролита
- 2 трубка из железо-никелевого сплава
- 3 Рt электрод
- 4 защитная сетка
- 5 подсоединительные патрубки

$$U = \bar{t}_{\text{ион}} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{cp}}^{\text{O}}}{a_{\text{Na}}^{\text{O}}}$$



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 ( $CaC1_2$ - $CaH_2$ );
- 9-мембраны из армко-железа



#### <u>Схема системы</u> <u>детектирования углерода</u>

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



<u>Схема устройства для</u> определения <u>содержания трития в</u> <u>натрии</u>

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

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

Контроли- руемая примесь	Устройство, датчик	Диапазон концентраций (размерность)	Чувствитель-ность (порог чувствитель- ности)	Температура датчика, ⁰С	Время измере- ний
Кислород	Пробковый индикатор	5-100 (млн⁻¹)	7,5-14 % (погрешность)	150-350	1 час
	ЭХДК (ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (ФЭИ)	0,01-100 (млн⁻¹)	50-60 мВ/порядок конц. (млн <sup>-1</sup> )	300-600	15 сек
Водород	Пробковый индикатор	0,05-0,5 (млн <sup>-1</sup> )	7,5-19 % (погрешность)	150-350	1 час
	Индикатор ИВА-1У	0,05-0,5 (млн <sup>-1</sup> )	0,01-0,02 (млн⁻ <sup>1</sup> )	500	2 мин
	ЭХДВ	0,01 (млн <sup>-1</sup> ) до насыщения	0,01	550-750	15 сек
Водород в газовой полости	COB-3	1·10 <sup>-3</sup> -50 (об.%)	1·10 <sup>-4</sup> (об.%)	200-400	15 мин
Углерод	Датчик (мембрана из армко-железа)	5·10 <sup>-3</sup> -1 ед. акт.)	5·10 <sup>-3</sup> (ед. акт)	750	30 мин
	Датчик (мембрана из армко-железа) с вюститным слоем	5 <sup>.</sup> 10 <sup>-3</sup> -1 (ед. акт.)	5·10 <sup>-3</sup> (ед. акт.)	540-550	30 мин
	Равновесные образцы стандарты (РОС)	5·10 <sup>-3</sup> -5·10 <sup>-1</sup> (ед. акт)	5·10 <sup>-3</sup> (ед. акт.)	550-850	4-60 час
Тритий	Датчик (никель) с (ППС)	5 <sup>.</sup> 10 <sup>4</sup> -10 <sup>9</sup> (Бк/кг)	5·10 <sup>4</sup> (Бк/кг)	550-575	<b>10 мин</b> <sub>54</sub>

# Контроль примесей в натрии первого контура

H<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>, C

Пробоотборник – К, Са, С, N, Fe, Si, Bi, Ba, Sn, хлориды Пробковый индикатор – H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

### Системы со встроенными в бак реактора

- 1) Диффузионная мембрана + газ-носитель
  - +регистрирующие приборы (хроматограф, массспектрометр счетчик активности и др.) Электрохимическая ячейка О<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, С
- 2) Электрохимическая ячейка+ потенциометр
- Метод образцов стандартов
   <u>Перспективные направления</u>
- -Размещение ПИ в баке реактора
- -Активометры для промышленного применения
- -ИВА для условий I контура
- -Встроенный блок: диффузионная мембрана (T<sub>2</sub>, C)+ЭХЯ (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>55</sup>)

#### 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),
- о 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 <sup>-1</sup>	O ~1 H ~0,02	H 0,01 ÷0,06	0,2	Cs
Инерционность (время измерения), с	<1800	15	60	<600

Индикатор ИВА – основной инструмент обнаружения течи воды в парогенераторах. В системах оперативного контроля H<sub>2</sub> и летучих продуктов деления в защитном газе используются специальные фильтры паров Na и побудители расхода (I контур).

Для проведения анализа натрия в полном объеме проводят <u>два отбора проб</u>металла:

- отбор <u>без дистилляции</u> в кварцевые и никелевый стаканы объемом 10 см<sup>3</sup> для анализа на металлические примеси, азот, кремний и хлориды;
- отбор <u>с дистилляцией</u> натрия в кварцевые стаканы объемом 10 см<sup>3</sup> для определения углерода.
   Для проведения химических анализов используют в основном методики, разработанные в ГНЦ РФ-ФЭИ.

Содержание углерода (нелетучих форм) определяют <u>дистилляционно-потенциометрическим</u> 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 ±45%.

Содержание **азота** (нитридных форм)определяют <u>фотоколориметрическим</u> методом. Предел обнаружения метода 1,6 · 10<sup>-4</sup>% масс. Доверительные границы погрешности результата анализа установлены для диапазона определяемых содержаний от 1,6 · 10<sup>-4</sup> до 3 · 10<sup>-3</sup>% масс., границы абсолютной погрешности (1,6÷4,5) · 10<sup>-4</sup>% масс.

Содержание **хлоридов** определяют <u>ионометрическим</u> методом. Предел обнаружения метода 1÷2·10<sup>-4</sup>% масс. Диапазон измерений (1÷5)·10<sup>-3</sup>% масс., границы относительной погрешности (38,8÷6,4)×10<sup>-3</sup>% масс.

Содержание элементов-примесей кальция, железа, олова, бария, висмута и кремния определяют прямым <u>атомно-эмиссионным</u> методом. Чувствительность метода составляет 5,3 · 10<sup>-4</sup>% масс. для кальция, 2 · 10<sup>-3</sup>% масс. для железа и олова, 1 · 10<sup>-3</sup>% масс. для бария, 7,8 · 10<sup>-4</sup>% масс. для кремния.

Определение содержания **калия** и общей щелочности в пересчете на натрий проводят <u>по ГОСТ 3273-75</u>. <u>Пламенно-фотометрический</u> 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<sup>-1</sup>, для лития 3 млн<sup>-1</sup>.

Содержание **цезия-137** определяют прямым <u>гамма-спектрометрированием</u> проб натрия. Нижний предел измерения составляет 1 · 10<sup>2</sup> 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 ±50%.

Метод <u>определения углерода</u> (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 pH=10,0±0,5. Предел обнаружения метода составляет 5 млн<sup>-1</sup> при навеске пробы натрия 10 г.

<u>Определение кислорода</u>, находящегося в натрии в виде окислов, гидроксида и карбоната натрия, включает предварительное удаление металлического натрия из пробы испарением в вакууме при остаточном давлении ≤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<sup>-1</sup> при навеске пробы натрия 10 г.

Метод <u>определения нитридной формы азота</u> 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<sup>-1</sup> при навеске пробы натрия 2-3 г.

Для <u>определения металлических примесей</u> используются атомно-эмиссионный и пламенно-фотометрический методы. Прямой атомноэмиссионный 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 млн<sup>-1</sup>. 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 <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 млн<sup>-1</sup>.

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

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



- 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<sup>-7</sup> 10<sup>-3</sup> 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 I1 (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 k1

$$c_{\mu} = c_{cr} - k1 c_{s}$$

The density of the particle mass distribution by size

$$\phi_{\mu}(I) = a/I_e (I/I_e)^{a-1} \exp(-(I/I_e)^a)$$

where le and a are constants for a given disperse system Density of the mass distribution of the embryos of particles by mass

Finally we get

 $I1(m) = f_{\mu}(m) m dm/dT$ 

# 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

I1(m) = J(m) dm

The rate of nucleation in a supersaturated liquid

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

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

 $W_{\rm k}$  is the energy of the formation of a spherical nucleus from solution;

k is the Boltzmann constant.