



高温气冷堆用石墨机械磨损颗粒粒径分析

胡 扬, 陈志鹏, 于溯源

(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 针对高温气冷堆 3 种典型堆用石墨材料, 通过机械磨损的方法取样石墨颗粒, 采用粒度分析仪进行颗粒粒径分析, 得到石墨颗粒粒径分布特征, 并同已有的联营高温气冷堆和 10 MW 高温气冷堆的相关数据进行比较, 讨论该方法的可行性以及为后续高温气冷堆石墨粉尘行为研究提供支持。结果表明: 高温气冷堆典型堆用石墨材料因磨损产生的颗粒粒径特征与机械磨损条件有直接关系, 相同磨损条件下不同石墨材料产生的颗粒粒径具有类似的分布特征。

关键词: 高温气冷堆; 石墨; 颗粒; 粒径分布

中图分类号: TL342

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2011)06-0042-03

Analysis of Graphite Particle Size Under Mechanical Wear in High Temperature Gas-cooled Reactor

Hu Yang, Chen Zhipeng, Yu Suyuan

(Institute of Nuclear and New Energy Technology,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: For three kinds of typical graphite materials used in high temperature gas-cooled reactor, three graphite particles samples were got through mechanical wear. Particle size analyzer was used for the measuring of particle size distribution characteristics. The results of measurement were compared with the results of AVR and HTR-10, and the feasibility of this method used for the follow-up high temperature gas-cooled reactor graphite dust behavioral research was discussed. The results showed that the particle size characteristics of typical graphite materials in high temperature gas-cooled reactor had a direct relation with mechanical wear. The particle size distributions of different graphite materials had the similar distribution characteristics in the same wear conditions.

Key words: high temperature gas-cooled reactor; graphite materials; particle; particle size distribution

高温气冷堆具有较高的固有安全特性, 是国际上

收稿日期: 2011-08-23。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 51002084; 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类), 编号: 20100002120035; 国家能源局高温气冷堆核电站科技重大专项资助项目, 编号: 2008ZX06901-001。

第一作者简介: 胡扬(1988-), 男, 硕士研究生, 研究方向为核科学与技术。E-mail: y-hu06@mail.tsinghua.edu.cn。

通信作者: 于溯源(1965-), 男, 研究员, 主要从事机械结构设计、颗粒动力学和化学动力学研究。E-mail: suyuan@tsinghua.edu.cn。

公认的第四代先进反应堆堆型之一。目前, 国内仅清华大学核能与新能源技术研究院对高温气冷堆进行研究, 研究主体为球床堆。球床式高温堆采用氦气作为冷却剂, 石墨作为结构材料, 通过不停堆连续装料的方式进行运行。高温堆中石墨的使用量比较大, 以 10 MW 高温气冷堆(HTR-10)为例, 其中石墨用量大概为 60 t, 堆芯中, 除去少量燃料和控制材料外, 基本全是采用石墨类材料, 包括石墨反射层、碳砖、支撑构件等^[1]。在整个循环的过程中, 燃料球不可避免地发生摩擦碰撞, 产生石墨粉尘, 粒度较大的粉尘在重力作用下会堆积在核反应堆堆芯底部, 粒度较小的粉尘则会随着氦气的流动而存在一回路中, 并沉积在各个设备上, 给设备的维护和检修带来困难, 因此, 有必要深入研究石墨粉尘的行为及其对反应堆运行的影响。

德国曾针对联营高温气冷堆(AVR)中的石墨粉尘进行了一些初步研究。根据堆上相关粉尘实验, 预估每年石墨粉尘产生量是约为 3 kg, 其中冷却剂中石墨粉尘浓度随反应堆工况变化很大, 正常工况下一回路冷却剂携带的粉尘很少, 但是反应堆启停工况下最高质量浓度却可达 2 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, AVR 通过堆上在线采样分析, 得出了粉尘分布的概率密度图, 最大概率处石墨粉尘粒径为 1 μm 以下^[2]。针对 HTR-10, 雒晓卫等^[3-5]曾研究了 HTR-10 所用石墨结构材料 IG-11 在不同条件下的磨损特性, 并通过实验对正常情况下石墨粉尘的产生进行了估计, 给出了磨损产生的石墨粉尘粒度分布谱, 通过碰撞凝并模型计算出来的石墨粉尘体积绝大部分小于 10 μm^3 。

现有研究表明, 对于因燃料循环产生的石墨粉尘, 其来源主要是燃料球石墨基体材料(A3)的机械磨损^[6], 而已有的石墨粉尘研究大多仅基于堆芯构件的核级石墨材料, 在本文中针对两种典型高温气冷堆堆芯石墨构件材料及 HTR-10 燃料元件石墨基体材料, 研究其机械磨损条件下石墨颗粒粒径分布特征, 同已有的相关数据进行比较, 讨论该方法用于石墨粉尘制样可行性, 为后续高温气冷堆石墨粉尘行为研究提供支持。

1 实验样品及测量方法

利用机械磨损方法(400 目砂纸打磨)取样石墨颗粒,3 组样品编号如下:

1 号:HTR-10 燃料元件石墨基体材料(A3)。由质量分数分别为 64%、16%和 20%的天然鳞片石墨粉、人造石墨粉和酚醛树脂作为粘结剂制得的。燃料元件由 4 层包裹,中心是燃料堆芯,第一层是疏松热解炭层,第二层是内致密各向同性热解碳层,第三层是碳化硅层,最外面是外致密各向同性热解碳层。燃料元件的加工工艺是经过长期的研究和发展建立的^[7],包括全胶凝法制备 UO₂ 核芯、化学气相沉积法沉积 4 层热解碳层和碳化硅层和准等静压工艺制造球形燃料元件 3 项主工艺以及 30 多项性能检验。

2 号:HTR-10 堆芯石墨构件材料 IG-11。这种石墨是日本东京碳素公司生产的细颗粒近各向同性石墨。加工方法是首先把石油焦或沥青胶粉碎到数微米级,用树脂或焦油混捏后再次粉碎,按数十到数百微米粒度分级调整成二次胶经混合后,等静压或半等静压成型^[8]。其骨料为石油焦或沥青焦,焦颗粒平均直径为 20 μm。

3 号:PBMR 堆芯石墨构件材料 NBG-18。这种石墨是德国西格里碳素集团生产,通过振动成型的方式得到,焦颗粒平均直径为 300 μm^[9]。

2 实验方法

2.1 粒度分析仪

颗粒粒度测量的传统方法主要有^[10]:筛分法——适用于粒度大于 38 μm 的粉体材料;沉降法——理论上认为适用于粒径在 2~50 μm 范围的粉体材料;显微镜法——只能得到二维尺寸,且结果代表性差,不适用于生产控制技术;库尔特计数器法——用于测量血球的大小数量。上述几种方法测量范围窄,结果代表性差,测量条件苛刻。本实验中采用的是马尔文公司生产的产品 Mastersizer 2000 型衍射法激光粒度仪,它的基本原理是:颗粒在激光束的照射下,其散射光的强度与颗粒的直径成反比关系,散射光强度随颗粒粒径的增加呈对数规律衰减,通过接受和测量散射光的能量分布就可以得出颗粒的粒度分布特征。该型粒度仪的测量范围为 0.02~2 000 μm。Mastersize 2000 型衍射激光粒度仪的特点是测量的范围广、精度高,所需的样品量少,数据的采集速度快,对小颗粒测量精度较高,能加快样品的测量速度^[11-12]。

2.2 样品前处理

前处理的关键在于对样品的分散处理,只有将样品很好地分散以后,才能保证结果的可靠性,如果不考虑前处理方法而讨论样品的粒度分布特征是没有

意义的。
实验采用的石墨属于非极性分子,在极性溶剂中很容易发生团聚并沉淀,难于形成稳定的体系,因此本实验采用水和乙醇作为溶剂,添加分散剂后超声处理。

3 实验结果分析

粒度测量方式采用的是标准操作规程(SOP),3 组样品在分析模型上采用的是通用模型,这是因为通用模型适用大多数磨细的天然样品和不规则的不光滑颗粒。粒度测量结果见图 1 和表 1。

从 3 份样品的粒径分布可以看出,颗粒粒径范围大致分布在 1~40 μm 之间,且集中在 5~30 μm 之间。

表 1 3 组样品相关实验结果数据
Tab.1 Measurement data of three samples

样品	残差 /%	体积分数 /%	体积平均 粒径/μm	表面积平均 粒径/μm	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
1 号	3.233	0.003 5	16.181	9.077	4.648	14.305	30.486
2 号	0.408	0.004 5	16.686	6.203	3.027	9.342	27.003
3 号	0.447	0.004 0	15.821	5.631	2.742	9.398	37.680

注: d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 分别为粒径累积体积分数为 10%、50%和 90%时所对应的颗粒直径。

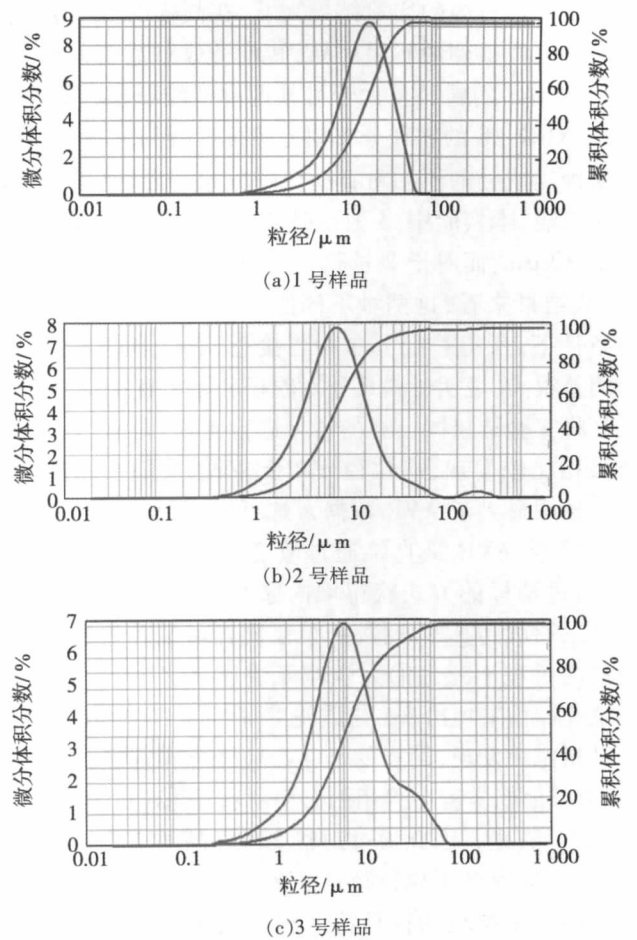


图 1 3 组样品粒径分布曲线
Fig.1 Particle size distribution of three samples

将其转化成频率分布曲线如图 2 所示,同样容易得到样品的累积分布曲线,如图 3。

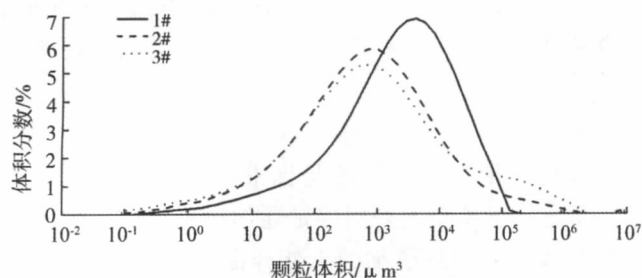


图 2 3 组样品基于颗粒体积的频率分布曲线

Fig.2 Frequency curve of three samples based on particle volume distribution

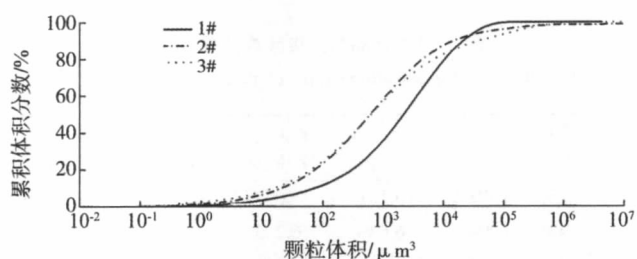


图 3 3 组样品基于颗粒体积的累积体积分布曲线

Fig.3 Cumulative curves of three samples based on particle volume distribution

从 3 种石墨的实验结果来看,在同样的机械磨损条件下取样得到的石墨样品,其粒径分布范围大致一样,其中 A3 的粒径稍大于另外两种核级石墨,而 IG-11 和 NBG-18 的粒径分布则比较接近,因此说明 3 种石墨种类成分的不同对石墨粒径分布有影响,但不是主要影响。本实验中,3 种石墨粒径分布范围主要集中在 1~30 μm ;而对于 2 号和 3 号均是核级石墨结构材料,从结果来看,这两种不同的核级石墨在相同的磨损条件下,所得粒径分布相当接近,而两者的骨料尺寸相差很大,说明骨料尺寸对粒径分布无直接影响。

将实验结果同已有的结果进行比较,同德国 AVR 结果相比较发现,从粒径分布上来说,实验中所得颗粒粒径明显大于 AVR 数据,这可能原因是取样方法上的差别,AVR 是直接通过改变风速让堆内粉尘扬起,通过抽样的方式获得堆内原始颗粒物,这种方法上可以抽取到真实的样品,但是同样可能存在的问题是堆内沉积于死区的大颗粒无法通过这个方法同小颗粒一样被采集出来。与雒晓卫等^[4-6]的 HTR-10 相关结果相比较发现,同样的是存在粒径分布存在较大差异。由于他们实验中采用的石墨材料是 IG-11,也就是 2 号样品石墨,因此通过观察 2 号样品的实验结果发现,本实验测得颗粒粒径是文献^[3-5]实验结果的数倍,这说明石墨颗粒的粒径特征同机械磨损条件有直接关系,要获取后续石墨粉尘实验所需的特定粒径分布

的样品需要通过其他加工手段来实现。

4 结论

高温气冷堆石墨粉尘颗粒的产生是有待进一步研究的重要问题,本文中通过实验的方法分析了 3 种堆用石墨材料在相同磨损条件下的粒径分布情况,并同已有的实验结果进行对比。结果表明,在机械磨损的条件下,核级石墨结构材料 IG-11 和 NBG-18 磨损产生的颗粒粒径分布比较相近,而石墨基体材料 A3 产生的颗粒略大于前两者,但区别并不大。对于高温气冷堆堆用石墨材料,其石墨种类对磨损产生的石墨粒径分布特征不起关键作用,石墨粒径分布特征主要由机械磨损方式决定。本文的实验测量结果表明,对于高温气冷堆石墨粉尘的制样是可以通过合适的机械磨损来实现的,这为后续高温气冷堆石墨粉尘行为研究提供了有力的支持。

致谢:感谢清华大学自主科研计划课题(编号:2011THZ02-2)对本研究工作的支持!

参考文献(References):

- [1] 马绍川, 邹彦文. HTR-10 堆用石墨材料的研究[J]. 核科学与工程, 1993, 13(4): 102-108
- [2] Association of German Engineers (VDI), the Society for Energy Technologies (PUBL). AVR-experimental high temperature reactor, 21 years of successful operation for a future energy technology [M]. Düsseldorf: Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, 1990
- [3] LUO Xiaowei, ZHANG Lihong, YU Suyuan. The wear properties of nuclear grade graphite IG-11 under different loads [J]. International Journal of Nuclear Energy Science and Technology, 2004, 1(1): 33-43
- [4] 雒晓卫. 10 MW 高温气冷堆中石墨粉尘行为研究[D]. 北京: 清华大学, 2004
- [5] 雒晓卫, 于溯源, 盛选禹, 等. IG-11 在不同气氛中的磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 173-177
- [6] 雒晓卫, 于溯源, 张振声, 等. HTR-10 产生石墨粉尘量的估算及其尺寸分布[J]. 核动力工程, 2005, 26(2): 203-207
- [7] TANG Chunhe, TANG Yaping, ZHU Junguo, et al. Research and development of fuel element for chinese 10 MW high temperature gas-cooled reactor [J]. J Nucl Sci Technol, 2000, 37(9): 802-806
- [8] 马绍川, 邹彦文, 郑南溪. 高温气冷堆用石墨的发展[J]. 炭素技术, 1989(4): 29-36
- [9] 李正操, 付晓刚, 陈东钺, 等. 各向同性石墨结构与工艺条件的关系[J]. 深圳大学学报: 理工版, 2010, 27(2): 137-141
- [10] 杨道媛, 马成良, 孙宏魏, 等. 马尔文激光粒度分析仪粒度检测方法及其优化研究[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(5): 27-30
- [11] 蒋永惠, 王炳华, 蔡红, 等. Malvern 激光法测量粉煤灰颗粒组成[J]. 水泥工程, 1996(1): 37-39.
- [12] 雷国良, 张虎才, 张文翔, 等. Mastersize 2000 型激光粒度仪分析数据可靠性检验及意义——以洛川剖面 S4 层古土壤为例[J]. 沉积学报, 2006, 24(2): 531-539