

# МАССОПЕРЕНОС НИКЕЛЯ И ХРОМА В ЦИРКУЛЯЦИОННОМ НАТРИЕВОМ КОНТУРЕ

**В.В.Алексеев, Ф.А.Козлов, Ю.И.Загорулько, Н.Д.Краев**

*ГНЦ РФ - Физико-энергетический институт им. А.И.Лейпунского, г. Обнинск*



Приведено описание модели процесса массообмена примесей в охлаждаемых каналах циркуляционного натриевого контура. На высокотемпературном участке экспериментального натриевого стенда выполнены исследования переноса никеля и хрома, образующихся при растворении никеля, хрома и нержавеющей стали в натрии. На основании этих экспериментов получены физические константы, характеризующие массоперенос указанных примесей. Показано, что имеет место взаимное влияние примесей на их массоперенос в натрии.

## ВВЕДЕНИЕ

Массоперенос примесей в неизотермических циркуляционных натриевых контурах представляет собой совокупность ряда одновременно протекающих гидродинамических и физико-химических процессов. В местах с повышенной температурой происходит вынос продуктов коррозии конструкционных материалов в натрий, которые затем гидродинамически транспортируются теплоносителем в контуре. При охлаждении натрия в участках с пониженной температурой концентрация растворенных примесей может достигнуть пересыщения, при котором в объеме теплоносителя спонтанно образуются зародыши твердой фазы. Поток вещества на поверхность каналов включает в себя как растворенную примесь, так и частицы, в случае их образования. Для описания процесса массообмена в охлаждаемых каналах нами разработана математическая модель.

## МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА ПРИМЕСЕЙ В ОХЛАЖДАЕМЫХ УЧАСТКАХ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ НАТРИЕВЫХ КОНТУРОВ

Основные положения модели процесса массообмена заключаются в следующем:

- теплоноситель, содержащий растворенные примеси, образует пересыщенный раствор, в результате чего в его объеме в соответствующем сечении канала спонтанно образуются центры кристаллизации (зародыши твердой фазы);
- укрупнение образовавшихся частиц происходит за счет кристаллизации на их поверхности растворенного вещества, а также за счет агрегации соударяющихся частиц;
- на стенках канала могут образовываться отложения за счет кристаллизации растворенного вещества и осаждения частиц;
- учитывается процесс диффузии примеси с поверхности вглубь стенки канала.

Основные допущения:

- образование центров кристаллизации происходит в течение пренебрежимо малого промежутка времени равномерно по сечению канала;

- частицы и растворенное вещество равномерно распределены по сечению канала за исключением тонкой пристеночной области;
- частицы имеют сферическую форму и одинаковый размер в данном сечении, а при повторном зародышеобразовании присутствуют частицы двух размеров; их размер пренебрежимо мал по сравнению с размерами канала;
- скорость соударения частиц представляется как сумма скоростей соударений, обусловленных броуновской и турбулентной диффузией частиц; все соударения эффективны, если размер частиц не превышает некоторой предельной величины, более крупные агрегаты разрушаются под действием пульсаций скорости натрия;
- температура среды одинакова по сечению канала, в тонкой пристеночной области температура натрия принята равной температуре стенки;
- канал имеет круглую форму;
- режим течения натрия - турбулентный.

Система уравнений, описывающих массообмен с момента образования частиц в потоке натрия, содержит дифференциальные уравнения, определяющие скорости изменения следующих параметров во времени ( $\tau$ ):

**- размер частиц примеси (l)**

$$dl/d\tau = 2 \beta_p (c_d^f - c_s^f) / \rho_p + \xi (6c_p / (\pi \rho_p n_0))^{1/3} (1 + \xi \tau)^{-2/3} / 3, \quad (1)$$

где  $c_d^f$  и  $c_s^f$  - концентрация растворенной примеси и концентрация насыщения, соответствующая температуре потока натрия;  $c_p$  - концентрация частиц в натрии;  $n_0$  - число зародышей твердой фазы в единице объема;  $\beta_p$  - коэффициент массообмена растворенной примеси между частицей и потоком натрия;  $\rho_p$  - плотность материала частиц;  $\xi$  - параметр, характеризующий скорость коагуляции частиц, который рассчитывался на основании [1]:

**- концентрация частиц в потоке натрия**

$$dc_p/d\tau = c_p (6\beta_p (c_d^f - c_s^f) / (\rho_p l) - 4K/D_c), \quad (2)$$

где  $D_c$  - диаметр канала;  $K$  - коэффициент отложения частиц на поверхность канала;

**- концентрация растворенной примеси в натрии**

$$dc_d^f/d\tau = 4 \beta_t (c_d^w - c_d^f) / D_c - 6\beta_p c_p (c_d^f - c_s^f) / (\rho_p l), \quad (3)$$

где, в случае образования отложений на поверхности канала, концентрация растворенной примеси в натрии у стенки равна:

$$c_d^w = (\beta_t c_d^f + K_r \beta_k c_s^w) / (\beta_t + K_r \beta_k), \quad (4)$$

где  $c_s^w$  - концентрация насыщения примеси в натрии у стенки;  $K_r$  - коэффициент, учитывающий шероховатость поверхности;  $\beta_k$  - константа скорости кристаллизации;  $\beta_t$  - коэффициент массоотдачи растворенной примеси из потока натрия на стенку канала.

При отсутствии отложений, когда примесь интенсивно растворяется в стенке, выражение (4) заменяется на следующее:

$$c_d^w = (N c_d^f + c_w) / (N + 1/c_s^w), \quad (5)$$

где  $N = \beta_t (\pi \tau / D_w)^{0.5} / (2\rho_w)$ :  $c_w$  - исходная концентрация примеси в материале стенки;  $D_w$  - коэффициент диффузии примеси в материале стенки;  $\rho_w$  - плотность материала стенки.

Величина коэффициента  $K$  рассчитывается в соответствии с полуэмпирической зависимостью, полученной нами для натрия  $K = f(u^*, l, T, \rho, \nu)$ , где  $u^*$  - динамическая скорость потока;  $T, \rho, \nu$  - температура, плотность и коэффициент вязкости натрия. В явном виде эта зависимость представлена в препринте [2].

Концентрация примеси в натрии, при которой образуются зародыши твердой фазы, рассчитывается по уравнению Томсона:

$$c_d^f / c_s^f = \exp(4\sigma M / (\rho_p l_0 RT)), \quad (6)$$

где  $l_0$  - диаметр зародыша твердой фазы;  $M$  - мольный вес примеси;  $\sigma$  - удельная энергия образования поверхности раздела зародыш-расплав;  $R$  - газовая постоянная.

Для концентрации насыщения примеси в натрии используется зависимость вида  $c_s^f = \exp(a - b/T)$ , где  $a$  и  $b$  - коэффициенты, не зависящие от температуры и определяемые для каждого вида примеси.

Изменение определяемых параметров на входном участке канала, до начала образования зародышей твердой фазы примеси, рассчитывается с использованием уравнения:

$$dc_d^f / d\tau = 4\beta_t(c_d^w - c_d^f) / D_c. \quad (7)$$

Совместное решение уравнений (6), (7) дает значения параметров, соответствующих моменту образования зародышей твердой фазы примеси в натрии.

Поток примеси на поверхность канала рассчитывается по уравнению:

$$I = K c_p + \beta_t(c_d^f - c_d^w). \quad (8)$$

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Схема экспериментального участка представлена на рис.1. Он состоит из нагревателя прямого нагрева 1, теплообменника 4, содержащего массообменную трубку 3, камеры с источником примеси 2, камеры с металлокерамическим фильтром 5 для отбора частиц взвесей. Массообменная трубка имеет диаметр проходного сечения 10 мм и длину 1 м. Материал трубки указан в табл.1.

В качестве источников примеси использовались никелевая или стальная стружка и порошок хрома, которые загружались в камеру 2.

Характеристики источников примесей и условия экспериментов приведены в табл.1. Участок работает следующим образом. Натрий из экспериментального стенда подается в межтрубное пространство теплообменника при температуре 350...450 °С, где подогревается до 630...660 °С, а затем поступает в нагреватель 1, откуда с температурой 750...770 °С подается в камеру источника примеси 2. Из источника примеси натрий подается в массообменную трубку 3, на охлаждаемую поверхность которой переносятся примеси. Температура натрия на входе и выходе из массообменной трубки для каждого опыта указана в табл.1.

После окончания накопления примесей натрий из участка дренировался. Затем участок охлаждался, из него вырезался теплообменник, из которого извлекалась массообменная трубка. Трубка разрезалась на токарном станке на 20 равных частей (длина каждого отрезка составляла 50 мм). В экспериментах по переносу никеля поверхность отрезков с внутренней стороны обрабатывалась раствором азотной кислоты, а полученный раствор анализировался на содержание никеля. Таким образом определялось количество поверхностных отложений. Количество никеля, растворившегося в материале стенки оценивалось по данным рентгено-спектрометрического анализа.

В эксперименте по переносу хрома и продуктов растворения нержавеющей стали использовался также рентгено-спектрометрический метод. Кроме того, для определения суммарного количества перенесенного хрома в каждом отрезке с их внутренней поверхности срезался слой металла толщиной 0,5...1,0 мм, а образовавшаяся стружка анализировалась на содержание металлов-примесей химическим методом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, СРАВНЕНИЕ С РАСЧЕТНЫМИ ДАННЫМИ ПО МАССОПЕРЕНОСУ НИКЕЛЯ И ХРОМА В НАТРИИ

Величина среднего потока примеси на поверхность каждого отрезка за время эксперимента рассчитывалась по формуле

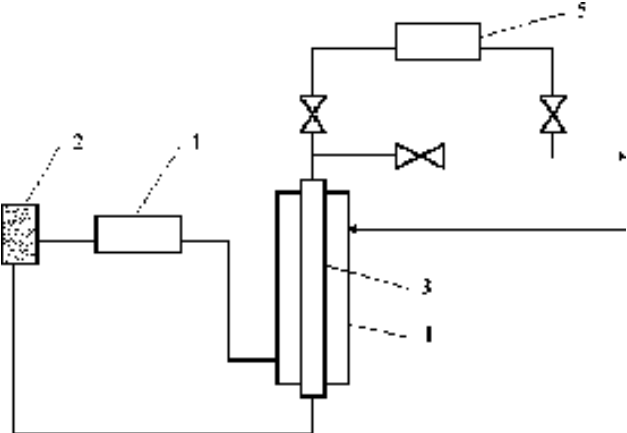


Рис.1. Схема экспериментального участка: 1 - нагреватель; 2 - источник примеси; 3 - тепло- массообменная трубка; 4 - корпус рекуператора; 5 - камера для улавливания частиц

$$w = m/(S\tau), \quad (9)$$

где  $m$  - количество примеси, поступившее на поверхность и в материал отрезка (по данным анализов);  $S$  - площадь поверхности массообмена отрезка;  $\tau$  - время накопления примеси.

С целью определения потоков примесей, диффундирующих в стенку канала, анализировалось их содержание в поверхностном слое рентгено-спектрометрическим методом. Согласно этим дан-

Таблица 1

№ опыта	1	2	3	4
Источник примеси	Стружка Ni	Стружка Ni	Порошок Cr	Стружка X18H10T
Поверхность, м <sup>2</sup>	0,47	0,47	0,3	0,77
Вес, кг	0,575	0,575	0,641	0,822
Температура натрия, °C:				
в источнике примеси	750	750	760	770
на входе в массообменную трубку	730	730	740	750
на выходе из массообменной трубки	520	420	530	540
Скорость натрия в канале, м/с	1,0	0,58	1,0	1,0
Время накопления примеси, ч	304	321	325	304
Материал тепло-массообменной трубки	X18H10T	X18H10T	X18H10T	сталь 3

ным, рассчитывались коэффициенты диффузии примеси в материале стенки по формуле

$$D_w = \delta^2/(16\tau), \quad (10)$$

где  $\delta$  - глубина диффузии примеси в материале стенки.

На основании полученных значений  $D$  рассчитывались коэффициенты  $K_d$  и  $A_d$  в уравнении, которое использовалось в расчетах массопереноса примесей

$$D_w = K_d \exp (- A_d /T). \quad (11)$$

По результатам рентгено-спектрометрического определения содержания примесей в материале стенки получены зависимости для расчета коэффициентов диффузии примесей в материале стенки для каждого из четырех опытов (см. табл.2).

Расчет массопереноса никеля и хрома для условий проведенных экспериментов из-за отсутствия точных данных по физическим константам выполнялся методом последовательных приближений. При этом варьировались значения параметров:  $\beta_{kr}$ ,  $l_{or}$ ,  $C_{sr}$ ,  $K_{ir}$ ,  $D_{Na}$  (коэффициент диффузии примеси в натрии).

Величина константы скорости кристаллизации никеля и хрома в натрии для всех опытов принималась равной  $3 \cdot 10^{-4}$  м/с.

Полученные в расчетах данные по распределению плотности потока примеси по длине канала сравнивались с экспериментальными значениями. При их соответствии считалось, что значения констант подобраны верно. Значения констант, полученные таким образом, приведены в табл.3.

На рис. 2 дана гистограмма потока никеля, осаждающегося на поверхности канала, построенная по данным химических анализов (кривая 1), а также расчетная интегральная кривая 2 для опыта № 1. Поток никеля внутрь стенки здесь не показан.

На участке канала примерно до 0,6 м от входа основная составляющая потока никеля диффундирует в стенку канала.

Первый максимум на кривой 1, по-видимому, связан с достижением величины критического пересыщения натрия никелем, когда в потоке образуются зародыши твердой фазы примеси и частицы начинают осаждаться на стенку канала (на расстоянии 0,4 м от входа). Концентрация растворенной примеси скачкообразно уменьшается при образовании частиц.

На расстоянии примерно 0,65 м от входа в канал достигается повторное критическое пересыщение натрия и дополнительное образование зародышей твердой фазы.

На расстоянии 0,85÷0,90 м от входа расчет показывает наличие третьего скачка концентрации.

При уменьшении скорости потока натрия в канале и неизменных входных условиях скачки потока примеси на стенку смещаются ко входу в канал, при этом расстояние между скачками сокращается (см. опыт №2).

Зависимость для растворимости никеля в натрии, представленная в табл. 3, дает значения концентраций насыщения в 40 раз меньшие, чем это следует из [4], но примерно в 2 большие, чем самые низкие значения, представленные в [5].

Распределение потока хрома по длине канала в опыте №3 имеет четыре явно выраженных максимума (рис.3). Здесь показан суммарный поток хрома на стенку, состоящий из осаждающегося на поверхности и диффундирующего в стенку хрома. Пики на расчетной кривой 2 обусловлены по нашим оценкам резким возрастанием потока хрома в виде частиц, образующихся в пересыщенном потоке натрия. Резкое снижение потоков

Таблица 2

**Экспериментальные значения коэффициентов диффузии**

№ опыта	Выражение для коэффициента диффузии, м <sup>2</sup> /с
1	$9,74 \cdot 10^{-9} \exp(-19475/T)$ при $T > 850$ К; 0 при $T < 850$ К
2	$4 \cdot 10^{-17}$ при $T > 850$ К; $10^{14} \exp(-59533/T)$ при $T < 850$ К
3	$3,5 \cdot 10^{-18}$ при $T > 943$ К; $1,18 \cdot 10^{-7} \exp(-22860/T)$ при $T < 943$ К
4	для никеля $5,27 \cdot 10^{-6} \exp(-23900/T)$ при $T > 790$ К; 0 при $T < 790$ К для хрома $2,8 \cdot 10^{-16}$ при $T > 910$ К; $8,88 \cdot 10^{-12} \exp(-9432/T)$ при $T < 910$ К

Примечание: Величина T изменяется в пределах, указанных в табл.1

Таблица 3

Расчетно-экспериментальные значения параметров, характеризующих массоперенос никеля и хрома в натрии

№ опыта	1; 2	3	4	
			никель	хром
Концентрация примеси на входе в канал, кг/м <sup>3</sup>	6,2 · 10 <sup>-5</sup>	1,7 · 10 <sup>-4</sup>	9,7 · 10 <sup>-6</sup>	4,28 · 10 <sup>-5</sup>
Размер зародыша твердой фазы, м	4 · 10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup>	4 · 10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup>
Удельная энергия образования поверхности раздела зародыш-расплав, Дж/м <sup>2</sup> [3]	0,255	0,274	0,255	0,274
Коэффициент увеличения поверхности за счет шероховатости	1,5	2	2	2
Коэффициент диффузии примеси в натрии, м <sup>2</sup> /с	2 · 10 <sup>-9</sup> при T < 800 К; 9 · 10 <sup>-11</sup> T - 7 · 10 <sup>-8</sup> при T > 800 К	3 · 10 <sup>-9</sup>	2 · 10 <sup>-9</sup> при T < 800 К; 9 · 10 <sup>-11</sup> T - 7 · 10 <sup>-8</sup> при T > 800 К	3 · 10 <sup>-9</sup>
Растворимость примеси в натрии, млн <sup>-1</sup>	e <sup>(1,077 - 3615/T)</sup>	e <sup>(19,2-20746/T)</sup>	e <sup>(1,077 - 3615/T)</sup>	e <sup>(16,2-20746/T)</sup>

хрома в области пиков связано с быстрым укрупнением частиц (при этом коэффициент их осаждения на стенку уменьшается).

Зависимость для растворимости хрома в натрии, приведенная в табл. 3, дает значения концентрации насыщения в 10 раз меньшие, чем это следует из рекомендованного в [5] выражения.

Полученные в опытах 1-3 значения коэффициентов, характеризующих массоперенос никеля и хрома в неизотермическом натриевом контуре, соответствуют случаю присутствия в значительном количестве преимущественно одной примеси в натрии. В кон-

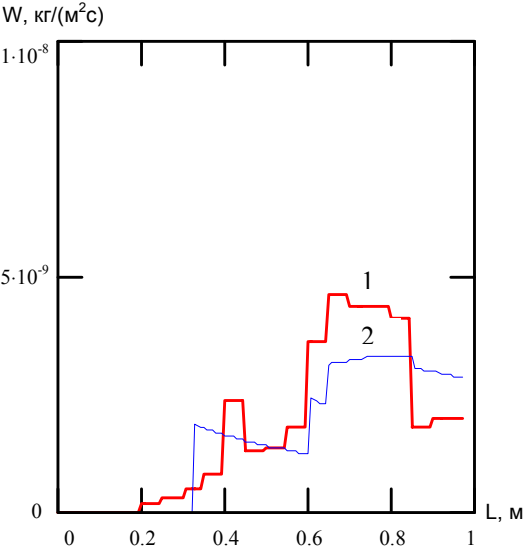


Рис.2. Распределение потоков никеля, осаждающегося на поверхности канала, по его длине при скорости натрия 1 м/с: 1 - по результатам химического анализа отложений; 2 - расчетная кривая

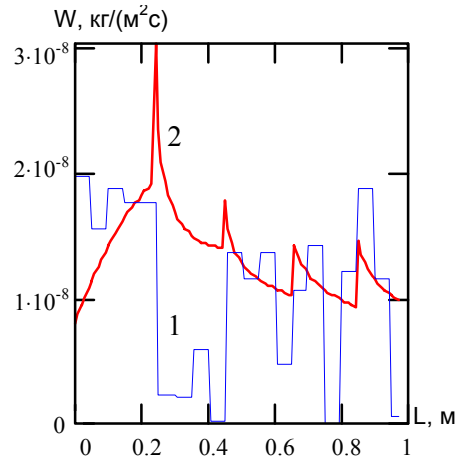


Рис.3. Распределение потоков хрома, осаждающегося на стенках канала, по его длине при скорости натрия 1 м/с: 1 - по результатам химического анализа; 2 - расчетная кривая

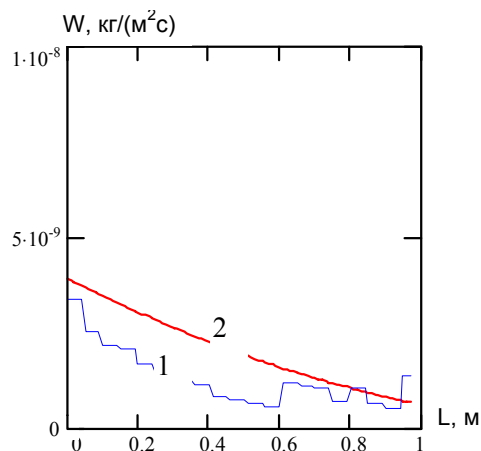


Рис.4а. Распределение потоков никеля, осаждающегося на стенках канала, по его длине при растворении нержавеющей стали в натрии: 1 - по результатам химического анализа; 2 - расчетная кривая

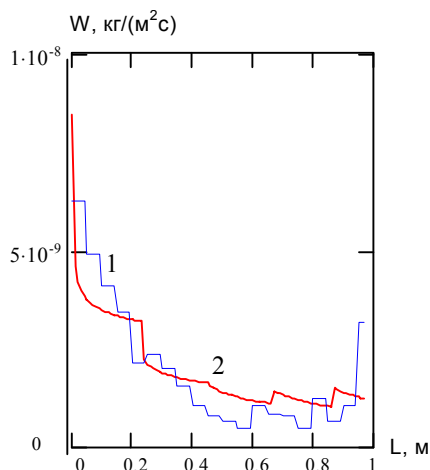


Рис.4б. Распределение потоков хрома, осаждающегося на стенках канала, по его длине при растворении нержавеющей стали в натрии: 1 - по результатам химического анализа; 2 - расчетная кривая

турах из хромоникелевой стали в натрии одновременно в значительных количествах могут присутствовать обе эти примеси. Их взаимное влияние приводит к изменению величины соответствующих констант.

В опыте 4 при растворении стружки стали концентрация никеля и хрома в натрии на входе в канал оценивалась исходя из измеренных значений их концентраций в поверхностном слое материала стенки (4,4 и 12,3% соответственно). Полученные значения концентраций в натрии представлены в табл.3.

Распределение потоков никеля по длине канала в опыте 4 приведено на рис.4а. Сравнение экспериментальной и расчетной кривых показывает, что значения констант, используемые в предыдущем расчете (опыты 1 и 2), не могут применяться в данном случае. Распределение потоков хрома по длине канала в опыте 4 приведено на рис.4б. Соответствие экспериментальной и расчетной кривых имеет место в том случае, если растворимость хрома в натрии уменьшить в 20 раз по сравнению с опытом 3. Возможно, что присутствие в растворе никеля дает эффект снижения растворимости хрома в натрии.

Соответствие распределения потоков на экспериментальных кривых для никеля и хрома (рис.4а, б) свидетельствует о том, что при образовании отложений идет сокристаллизация этих металлов, причем образование максимумов в отложениях определяется поведением хрома, т.к. пересыщение никеля в потоке недостаточное для образования его зародышей как отдельной фазы.

### Список литературы

1. Beal S.K. Agglomeration of particles in turbulent flow. WAPD - TM - 904, 1969.
2. Алексеев В.В., Козлов Ф.А., Загоруйко Ю.И., Лихарев В.А., Краев Н.Д. Исследование динамики поведения взвесей в натриевых контурах быстрых реакторов: Препринт ФЭИ-2576. - Обнинск, 1996.
3. Уббелодде А. Плавление и кристаллическая структура. - М.: Мир, 1969.
4. Claar T.D. Solubilities of metallic elements in liquid sodium. // Reactor Technology. - 1970. - V.13. - № 2.
5. Козлов Ф.А., Загоруйко Ю.И., Богданович Н.Г. и др. Растворимость индивидуальных веществ в натрии: Препринт ФЭИ-510. - Обнинск, 1974.

Поступила в редакцию 27.05.99.

## ABSTRACTS OF THE PAPERS

### УДК 530.1: 536.4

*Fluctuation Theory of Microheterogeneity of Liquid Metal Coolants* \A.L. Shimkevich; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 11 pages, 4 illustrations. - References, 32 titles.

A theory of the nonheterogeneous melts based on the calculus of variations of the Landau two parameters potential as a functional for density and composition fluctuations of a binary system is presented in this paper. Using diagram technique and "bootstrap" method, the Green functions for these fluctuations are obtained and their correlation radii are analyzed as a function of impurity concentration and model parameters.

It is shown that such the system in some conditions is characterized by impurity microheterogeneity.

### УДК 621.039.534

*Sodium Coolant in the Fast Reactor Technology* \V.M. Poplavsky, R.P. Baklushin, V.N. Ivanenko; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 2 tables. - References, 5 titles.

The modern state of usage of sodium as coolant for NPP is considered. It is shown that the problems of technology of the sodium coolant, fire safety and quenching of sodium fires, interaction of sodium with water in steam generators, ecological and radiation safety are successfully solved. Methods of solution problems are briefly discussed.

### УДК 621.039.534.6

*Hydrogen and Sodium-Potassium Alloys* \M.N. Arnoldov, M.N. Ivanovski, V.A. Morozov, S.S. Pletenets; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 1 table, 4 illustrations. - References, 8 titles.

Autors data on solubility of hydrogen in the sodium-potassium eutectic alloy and an analysis of oxygen influence on hydrogen solubility parameters in the sodium-potassium system is presented in this paper. The standard data is determined.

### УДК 621.039.534.63

*Chromium and Nickel Mass Transfer in a Circulating Sodium Loop* \V.V. Alekseev, F.A. Kozlov, Yu.I. Zagorulko, N.D. Kraev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 3 tables, 5 illustrations. - References, 5 titles.

Description of the model of impurities massexchange in cooled channels of the circulating sodium loop is given. On the hightemperature section of experimental sodium loop the examinations of transfer of nickel and chromium formed by dissolution of nickel, chromium and stainless steel in sodium are made. On the basis of these experiments physical constants describing the mass transfer of the impurities depending on dissolving materials are obtained. Mutual influence of the impurities on their mass transfer in sodiums is shown.

### УДК 541.15

*Corrosion and Mass Transfer of Structural Materials in Sodium and Sodium-Potassium Coolants* \N.D. Kraev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 2 tables, 3 illustrations. - References, 28 titles.

Experimental results on the influence of temperature, flow velocity, oxygen and corrosion product concentration in sodium and sodium-potassium (22% sodium) coolants on corrosion resistance of various reactor materials is generalized in this paper.

### УДК 621.039.533 : 519.55

*The Diffusion Model of Intergranular Corrosion of Steels in Alkali Metals* \I.V. Pyshin; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 3 illustrations. - References, 8 titles.

The process of intergranular corrosion in loops with liquid metal coolant has been simulated. The coolant penetration to a structural material is considered at edge graph of the polycrystalline structure of a loop material.

### УДК 621.039.7 (088.8)

*Neutralization of a Radioactive Wastes of Alkali Metals by Processing in Alkaline Solution and Solidification in Geocement* \S.N.Skomorokhova, E.Ey.Kononov, O.V.Starkov, E.A.Kochetkova, V.S.Kopylov, T.V.Poletakhina, E.M.Triphanova; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika"