

УДК 538.953:54.139

**С.В. Артеменко**

Учебно-научный институт холода, криотехнологий и экоэнергетики им. В.С. Мартыновского,  
Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Дворянская 1/3, г. Одесса, 65082

## **ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОВЕДЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ ВБЛИЗИ ПСЕВДОСПИНОДАЛИ**

*Сверхкритическая вода является перспективным рабочим телом в новых атомных реакторах 4-го поколения. Из-за наличия псевдокритической линии термическо-гидравлические, а также физико-химические свойства сверхкритической жидкости значительно отличаются от воды, находящейся под давлением и при высоких температурах, использующейся в контурах охлаждения ядерных реакторов. В работе проанализирован эффект добавки небольшого количества неорганических материалов на термогидравлику сверхкритической воды, охлаждающей ядерные реакторы и другие, неядерные сверхкритические контуры охлаждения.*  
**Ключевые слова:** уравнение состояния, сверхкритическая вода, линия Вайдома, атомные реакторы 4-го поколения, рабочая жидкость.

**С.В. Артеменко**

Навчально-науковий інститут холоду, кріотехнологій та екоенергетики ім. В.С. Мартиновського,  
Одеська національна академія харчових технологій, вул. Дворянська 1/3, м. Одеса, 65082

## **ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ПОВЕДІНКУ НАДКРИТИЧНОЇ ВОДИ ПОБЛИЗУ ПСЕВДОСПІНОДАЛІ**

*Надкритична вода є перспективним робочим тілом в нових атомних реакторах 4-го покоління. Внаслідок наявності псевдокритичної лінії термічно-гідравлічні, а також фізико-хімічні властивості надкритичної рідини значно відрізняються від води, що знаходиться під тиском та при високих температурах, та використовується в контурах охолодження ядерних реакторів.*  
*У роботі проаналізовано ефект добавки невеликої кількості неорганічних матеріалів на термогідравліку надкритичної води, що охолоджує ядерні реактори та інші, неядерні надкритичні контури охолодження.*  
**Ключові слова:** рівняння стану, надкритична вода, лінія Вайдома, атомні реактори 4-го покоління, робоча рідина.

### **I. ВВЕДЕНИЕ**

Сверхкритические водные реакторы (СКВР) одни из теоретически возможных ядерных реакторов, получивших название реакторов IV-го поколения, которыми после 2030 года планируется заменить существующие. В СКВР сверхкритическая вода может быть использована в качестве рабочего тела при 25 МПа и в интервале температур 550 – 770 К. По сравнению с существующими реакторами на обычной воде (РЛВ), ожидается существенное повышение термической эффективности новых реакторов (45%, вместо 33%) [1] и снижение рисков образования фазовых переходов. В то же время внезапное падение давления из-за утечки теплоносителя может вызвать одновременно конденсацию и генерацию пара в различных частях системы охлаждения.

Хотя сверхкритическая вода используется в качестве рабочего тела для сверхкритических твердотопливных бойлеров, применение ее в

атомной промышленности требует более детальных знаний о термодинамическом поведении. Сверхкритические флюиды даже с высокой степенью очистки не обладают требуемой чистотой после нескольких циклов эксплуатации за счет попадания примесей. Коррозия, как результат контакта оксидов и гидроксидов не только железа, но и других металлов, входящих в состав стали, с такой агрессивной средой как сверхкритическая вода, значительно усложняет оценку изменения свойств охлаждающей жидкости.

Цель нашей работы заключается в оценке эффекта примесей неорганических загрязнителей на сверхкритические рабочие тела, используя NaCl в качестве "модельного компонента".

Поведение водного раствора NaCl интенсивно исследовали в работах [2,3], включая, как область вблизи линии насыщения [4], так и сверхкритические состояния [5]. Здесь мы рассматриваем свойства, влияющие на процессы тепло- и массообмена.

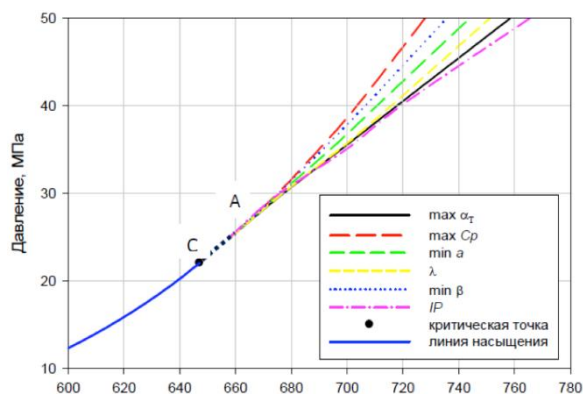
Некоторые из свойств при сверхкритических условиях, как например, изотермическая сжимаемость, изобарная теплоемкость и др. ведут себя как монотонные функции температуры, но имеют экстремум в сверхкритической области. Эти экстремумы становятся явно выраженными вблизи критической точки и наблюдаются также при 25 МПа. Одной из линий, соединяющей максимумы изотермической сжимаемости, является линия Вайдома, часто называемая как псевдокритическая линия или псевдоспинодаль. Здесь, мы предполагаем, что расположение линий, соединяющих экстремумы различных функций отклика, которые напрямую используются в различных расчетных алгоритмах, не должны обязательно совпадать. В воде при сверхкритических условиях растворимость некоторых неорганических компонентов практически равна нулю.

Растворимость NaCl при 25 МПа вблизи линии Вайдома падает от 700 до 300 ppm. В настоящей работе мы исследуем эффект влияния примесей NaCl концентрации 100 и 200 ppm на сжимаемость при давлении 25 МПа.

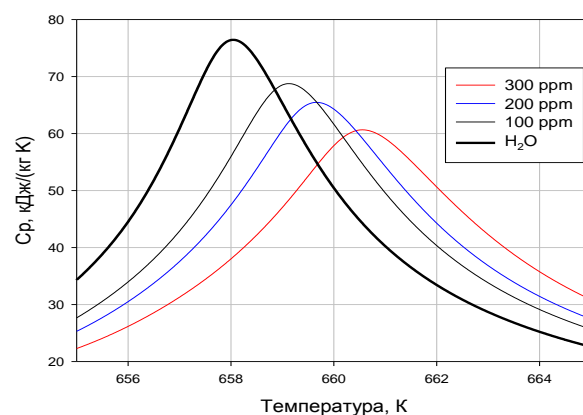
## П.СМЕЩЕНИЕ ЛИНИИ ЭКСТРЕМУМОВ В КРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

Для исследования мы принимаем гипотезу, что водные растворы с небольшими примесями подчиняются принципу соответственных состояний. До 25 МПа линия Вайдома является продолжением линии насыщения, где совпадают экстремумы функций откликов. Исходя из этого, приведенное давление  $P_R$  для линии Вайдома водного раствора может быть выражено как функция приведенной температуры  $T_R$ . Для выражения зависимости давления насыщения и критических параметров водного раствора NaCl применяли многоконстантное уравнение состояния Прусса - Вагнера [6]. Для вычисления функций отклика при различных концентрациях NaCl в промежутке 0...300 ppm, линии Вайдома были построены в приведенных величинах  $P_R = P/P_C(X)$ ,  $T_R = T/T_C(X)$ . Линия Вайдома для чистой воды при сверхкритических условиях была рассчитана с помощью уравнения состояния, также предложенного Пруссом и Вагнером [6] (рисунк1).

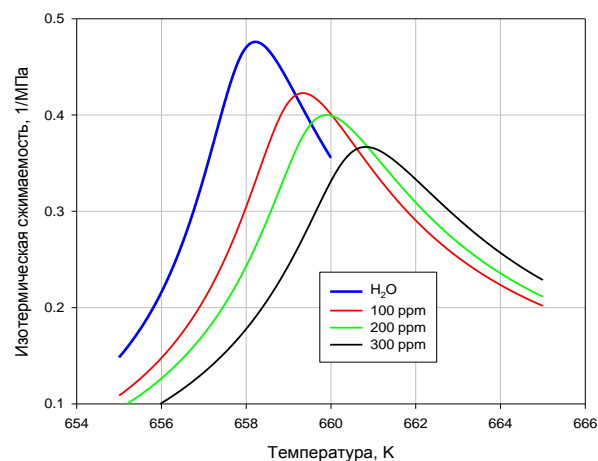
Изменения сжимаемости и теплоемкости вблизи псевдоспинодали видны на рисунках 2 и 3. Можно увидеть, что пик сжимаемости и теплоемкости смещается на 2,6 - 2,7 К; этот сдвиг соответствует изменениям давления на 0,7 МПа (от 25 МПа до 25,7 МПа). Такой сдвиг вызывает ряд проблем из-за взаимосвязанных изменений свойств, относящихся к псевдоспинодали (например, изменение плотности).



**Рисунок 1**—Экстремумы изотермической сжимаемости чистой воды на изобарах 23 и 25 МПа (IAPWS95)



**Рисунок 2**—Изобарные теплоемкости чистой воды (сплошная черная линия) и воды с содержанием NaCl 100 ppm (сплошная серая линия), 200 ppm (синяя линия) и 300 ppm (красная линия) при 25 МПа со сдвигом псевдоспинодали.



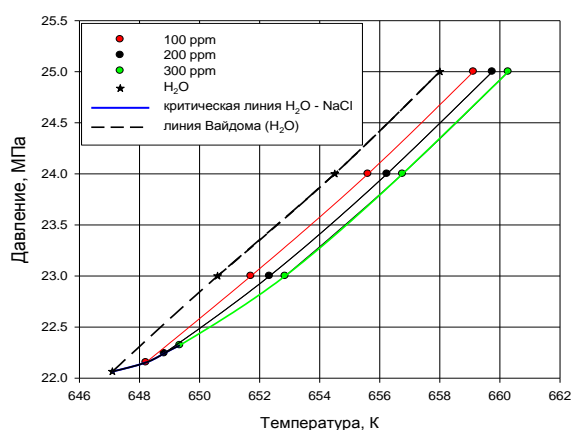
**Рисунок 3**—Изотермические сжимаемости чистой воды (сплошная синяя линия) и воды с содержанием NaCl 100 ppm (красная линия), 200 ppm (зеленая линия) и 300 ppm (сплошная черная линия) при 25 МПа со сдвигом псевдоспинодали.

Согласованность результатов вычисления плотности по уравнению состояния IAPWS-95 составляет 0,0001% при 1 атм в жидкой фазе и 0,001% при давлениях до 10 МПа и температурах до 423 К.

Ошибка возрастает при более высоких температурах и/или давлениях, но обычно составляет менее 0,1% по плотности, за исключением района экстремумов функций отклика. Неопределенность в изобарной теплоемкости составляет 0,1% в жидкой фазе. Для определения экстремумов функций отклика при температурах и давлениях вдоль линии Вайдомабыли использованы приведенные соотношения "свойство – температура".

Термодинамические и гидродинамические вычисления становятся сложнее вблизи линии Вайдома. Стационарный поток с постоянным профилем температур вызывает смещение псевдоспинодальных пиков. Это, в свою очередь, приводит к изменениям в теплообмене, что создаст проблемы с охлаждением стенок реактора. Ухудшение теплообмена возникает (вызывая местное перегревание стенок), когда температура жидкости становится ниже температуры псевдоспинодали, в то время как температура стенки выше этой величины [11]. Обычно, сдвиг псевдоспинодальной области вызывает перегрев в районе стенки. Поэтому оценка расположения таких областей очень важна для проектирования систем охлаждения.

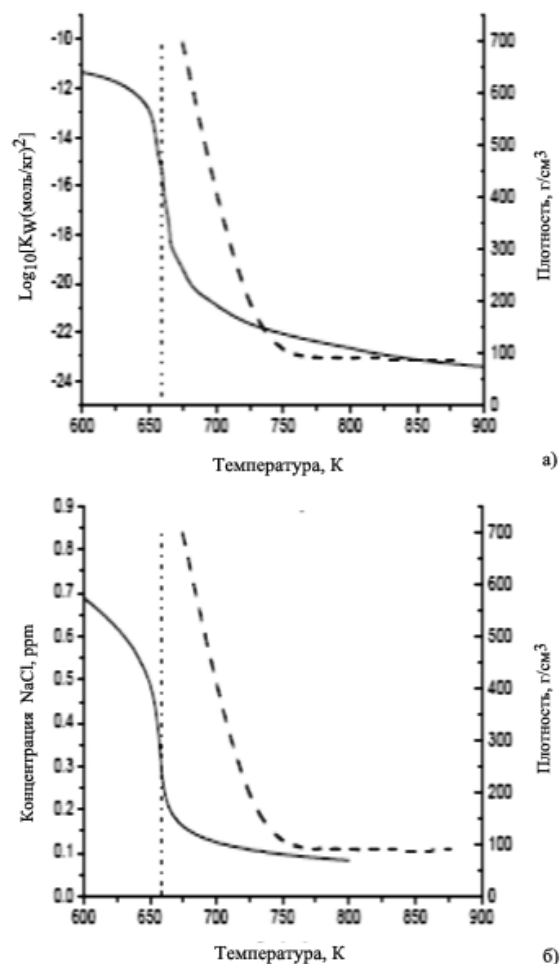
Псевдоспинодаль (линия Вайдома между критической точкой и 25 МПа) и сдвиг критической точки при изменении концентрации между 0 и 300 ppm показаны на рис.4.



**Рисунок 4** – Расположение псевдоспинодали (линии Вайдома) для чистой воды (звездочки), и для различных растворов NaCl, полученных из пиков изотермической сжимаемости и изобарной теплоемкости

Сдвиг температуры Вайдома (при 25 МПа) является линейным в интервале концентраций 0 - 300 ppm (рис. 4). По данным вычислений можно оценить, что линейный коэффициент зависимости концентраций от температуры составляет

$0,0084 \pm 0,0006 \text{ K/ppm}$ . Отсюда следует, что небольшие примеси не могут вызвать никакого значительного эффекта. Для достижения изменения на несколько десятых Кельвина необходимо изменение концентраций на 50-100 ppm. Поэтому одним из решений таких проблем является постоянная очистка рабочей жидкости, т.е. устранение растворенных веществ.



**Рисунок 5**–(а) Сравнение концентрации NaCl (штриховая линия, правый отрезок) и ионов сверхкритической воды (непрерывная линия, левый отрезок, [5]) вблизи температуры Вайдома на изобаре 25 МПа (пунктирная линия); (б) Сравнение концентрации NaCl (штриховая линия, правый отрезок, [6]) и сверхкритической плотности воды (непрерывная линия, левый отрезок) вблизи температуры Вайдома на изобаре 25 МПа (пунктирная линия).

При условии стационарного потока в СКВР можно оценить нахождение соответствующих пиков  $Sc$  или  $k_T$ . Псевдоспинодальный пик будет находиться в т.н. "испарителе", на высоте 2,85 м. Температурный сдвиг в 2,6 - 2,7 К наблюдается несколькими сантиметрами выше. Это смещение может вызвать проблемы, если происходит в "изгибе". Можно ожидать, что смещение псевдоспинодали от прямого участка трубной

части в сторону изгиба или вентиля (этот эффект может иметь место в любом другом сверхкритическом цикле, но не в СКВР) вызовет значительные изменения потока.

Хотя зависимость относительных изменений функций отклика нелинейная, для псевдоспинодальной температуры и концентрации, в первом приближении использовали линейную аппроксимацию. Зависимость концентраций от относительного изменения значения функций отклика при температуре Вайдома сверхкритической воды составляет  $0,0019 \pm 0,0003$  для сжимаемости и  $0,0016 \pm 0,0002$  для теплоемкости, что дает изменения в 1,9 и 1,6% в  $k_T$  и  $C_p$ , соответственно, для 10 ppm.

Относительные изменения пиковых значений меньше на  $0,00074 \pm 0,00009$  для сжимаемости и  $0,00066 \pm 0,00010$  для теплоемкости. Для оценки сжимаемости при 658,2 К можно использовать коэффициент 0,473 МПа, который является допустимой величиной для сверхкритической воды [12]. При отсутствии данных для продуктов коррозии в первом приближении следует ожидать смещения такого же порядка, что и в системе NaCl - H<sub>2</sub>O, составляющее около 7%. Этим значением уже нельзя пренебречь, поэтому мы полагаем, что необходимы дальнейшие исследования характеристик теплопереноса в данной области.

Коррозия в сверхкритической воде (SCW) ведет не только к ухудшению прочности материалов реактора, но и к ухудшению термогидродинамических процессов из-за осаждения продуктов коррозии в высокотемпературных областях трубопроводов. Физической причиной этой проблемы является тот факт, что при пересечении линии Вайдома или псевдоспинодали растворимость неорганических компонентов становится значительно ниже в относительно узком температурном интервале. Поэтому при давлениях порядка 25 МПа в районе температуры 385 °С следует ожидать значительные изменения в свойствах воды, загрязненной оксидами.

На рисунке 5 показаны данные о растворимости хлорида натрия в SCW при 25 МПа. Растворимость  $K_w$ , которая составляет приблизительно 800 ppm при температуре 385 °С, снижается до 100 ppm при 470 °С.

Снижение растворимости может произойти и при незначительном отклонении от линии Вайдома, причем эта область оказывается достаточно большой [8]. Ионные продукты воды представляются более перспективными кандидатами в качестве факторов управления процессом осаждения продуктов коррозии по сравнению с плотностью [9]. Недавние работы [10] ясно указывают на изменения количества водородных связей вблизи линии Вайдома. Эти факты могут объяснить причину внезапного, но в

то же время пролонгированного по времени снижения растворимости.

## ВЫВОД

В работе был изучен эффект добавок небольшого количества неорганических растворителей в сверхкритической воде (25 МПа), используемой как рабочее тело в ядерных реакторах.

В качестве модельного вещества был принят NaCl. Сдвиг псевдокритической температуры составляет около 2,6–2,7 К при добавлении 300 ppm NaCl. Пиковые значения для изотермической теплоемкости и изобарной сжимаемости изменяются на 20–22%, в то время как значения этих функций отклика падают на 50–60% при 658,2 К (псевдокритическая температура чистой воды) при изменении концентрации соли от 0 до 300 ppm.

В работе были исследованы эффект изменений значений термодинамических свойств сверхкритической воды и влияние на термогидравлическое поведение среды, включая возможные сдвиг положения области теплопереноса. Некоторые из этих проблем могли бы быть решены или их возникновение минимизировано при более высоких рабочих давлениях или более эффективном процессе очистки воды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Schulenberg T.** Three pass core design proposal for a high performance light water reactor / Schulenberg T., Starflinger J., Heinecke J. // *Progress in Nuclear Energy*. – 2008. – 50(2–6). – p.526–531.
2. **Marsall W.** Liquid–vapor critical temperatures of aqueous electrolyte solutions / Marsall W., Jones E. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1974. – 36(10). – p. 2313 – 2318.
3. **Marsall W.L. J.** Critical curves of aqueous electrolytes related to ionization behaviour: new temperatures for sodium chloride solutions // *Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1990. – 86. – PP.1807 – 1814.
4. **Thiery R.** Explosivity Conditions of Aqueous Solutions / Thiery R., Mercury L. // *J. Solution Chem.* – 2009. – 38(7). – PP. 893–905.
5. **Kritzer P.** Corrosion in high–temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review // *J. Supercrit. Fluids*. 2004. – 29(1–2). – PP. 1–29.
6. **Wagner W.** The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use / Wagner W., Pruss A. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 2002. – 31(2). – PP. 387–535.
7. **Driesner T.** The system H<sub>2</sub>O–NaCl. Part II: Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000 °C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 x NaCl // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – 71(20). – PP. 4902 – 4919.
8. **Wang J.** Investigation of forced convection heat transfer of supercritical pressure water in a vertically

upward internally ribbed tube / Wang J. // Nucl. Eng. Design. – 2009. – 239(10). – PP. 1956–1964.

9. **Bernabei M.** Percolation and clustering in supercritical aqueous fluids / Bernabei M., Ricci M.A. // Journal of Physics. Condensed Matter. – 2008. – 20. – PP. 494208 – 494210.

10. **Loewenberg M.F.** Supercritical water heat transfer in vertical tubes: A look-up table / Loewenberg M.F. [таін.] // Progr. Nucl. Energ. – 2008. – 50(2–6). – PP. 532–538.

11. **Házi G.** On the Pressure Dependency of Physical Parameters in Case of Heat Transfer Problems of Supercritical Water / Házi G., Farkas I. J. // Eng. Gas Turbines Power. – 2009. – 131. – PP. 012904 – 012910.

12. **Mukohara T.** Core design of a high temperature fast reactor cooled by supercritical water / Mukohara T., Koshizuka S.I., Oka Y. // Annals of Nuclear Energy. – 1999. – 26. – PP. 1423 – 1430.

*S.V. Artemenko*

Institute of Refrigeration, Cryotechnologies and EcoPower Engineering, Odessa National Academy of Food Technologies, 1/3 Dvoryanskaya str., Odessa, 65082, Ukraine

## EFFECT OF INORGANIC MATERIALS ON THE BEHAVIOR OF SUPERCRITICAL WATER NEAR PSEUDOSPINODAL

*Supercritical water is a promising working fluid in the new nuclear power plants of the 4<sup>th</sup> generation. Due to the presence of the pseudo-critical line, thermo-hydraulics as well as physical and chemical properties of supercritical water differ significantly from the pressurized hot water used in cooling loops of water reactors. The impact of small amount of inorganic substances addition to the thermal properties and hydraulics of the supercritical water utilized as working fluid for nuclear reactors cooling as well as nonnuclear supercritical water-cooling loops applications is analyzed in the paper.*

**Keywords:** equation of state, supercritical water, Widome line, nuclear power plants of 4th generation, working fluid

## REFERENCES

1. **Schulenberg T.** Three pass core design proposal for a high performance light water reactor / Schulenberg T., Starflinger J., Heinecke J. // Progress in Nuclear Energy. – 2008. – 50(2–6). – p. 526–531.

2. **Marsall W.** Liquid–vapor critical temperatures of aqueous electrolyte solutions / Marsall W., Jones E. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1974. – 36(10). – p. 2313 – 2318.

3. **Marsall W.L. J.** Critical curves of aqueous electrolytes related to ionization behaviour: new temperatures for sodium chloride solutions // Chem. Soc., Faraday Trans. – 1990. – 86. – PP. 1807 – 1814.

4. **Thiery R.** Explosivity Conditions of Aqueous Solutions / Thiery R., Mercury L. // J. Solution Chem. – 2009. – 38(7). – PP. 893–905.

5. **Kritzer P.** Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review // J. Supercrit. Fluids. 2004. – 29(1–2). – PP. 1–29.

6. **Wagner W.** The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use / Wagner W., Pruss A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2002. – 31(2). – PP. 387–535.

7. **Driesner T.** The system H<sub>2</sub>O–NaCl. Part II: Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000 °C, 1 to 5000 bar, and 0

to 1 x NaCl // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – 71(20). – PP. 4902 – 4919.

8. **Wang J.** Investigation of forced convection heat transfer of supercritical pressure water in a vertically upward internally ribbed tube / Wang J. // Nucl. Eng. Design. – 2009. – 239(10). – PP. 1956–1964.

9. **Bernabei M.** Percolation and clustering in supercritical aqueous fluids / Bernabei M., Ricci M.A. // Journal of Physics. Condensed Matter. – 2008. – 20. – PP. 494208 – 494210.

10. **Loewenberg M.F.** Supercritical water heat transfer in vertical tubes: A look-up table / Loewenberg M.F. [таін.] // Progr. Nucl. Energ. – 2008. – 50(2–6). – PP. 532–538.

11. **Házi G.** On the Pressure Dependency of Physical Parameters in Case of Heat Transfer Problems of Supercritical Water / Házi G., Farkas I. J. // Eng. Gas Turbines Power. – 2009. – 131. – PP. 012904 – 012910.

12. **Mukohara T.** Core design of a high temperature fast reactor cooled by supercritical water / Mukohara T., Koshizuka S.I., Oka Y. // Annals of Nuclear Energy. – 1999. – 26. – PP. 1423 – 1430.

---

Отримана в редакції 04.04.2014, прийнята до друку 29.04.2014