

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

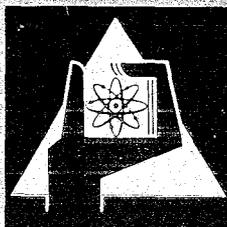
Februar 1970

KFK 1149

Institut für Reaktorbauelemente  
Institut für Material- und Festkörperforschung

Aktivität des Sauerstoffes im flüssigen Natrium

M. de la Torre



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1970

KFK 1149

Institut für Reaktorbauelemente  
Institut für Material u. Festkörperforschung

Aktivität des Sauerstoffes  
im flüssigen Natrium

von

M. de la Torre

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

---

Aus drucktechnischen Gründen freigegeben im März 1970.



## Zusammenfassung

Das Problem einer exakten Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in flüssigem Natrium ist noch nicht gelöst. Die bisher bekannten Verfahren bedürfen alle einer vorherigen Eichung. Eine absolute Eichung ist durch Sauerstoffzusatz nicht gelungen, da der Sauerstoff sich zwischen dem Strukturwerkstoff des Kreislaufes und dem Natrium verteilt.

Dieser Bericht zeigt, wie man den Verteilungskoeffizienten für einen bestimmten Natriumkreislauf bestimmen und wie man eine quantitative Eichung durch Zusetzen von Sauerstoff erreichen könnte. Ferner wird über die Abhängigkeit der elektrochemischen Sonde von der Temperatur berichtet. Das Gleichgewicht zwischen dem Oxidgehalt an den Metalloberflächen des Kreislaufes und im Natrium und seine Temperaturabhängigkeit scheinen eine große Rolle zu spielen. Dies führt zu der Aufstellung einer neuen Beziehung, die die Abhängigkeit der Sonde von der Temperatur beinhaltet. Mit dieser könnte dann die schlechte Übereinstimmung der bisher experimentell ermittelten Werte erklärt werden.

## Abstract

The problem of an accurate determination of the oxygen content of liquid sodium has not yet been solved. All the methods known to date require previous calibration. Absolute calibration by addition of oxygen has not been successful, since the oxygen is distributed slowly among the structural material of the system and the sodium.

The report shows how the distribution coefficient for a specific sodium system can be determined and how a quantitative calibration could be achieved by oxygen addition. Moreover, the dependency on temperature of the electrochemical oxygen meter is reported. The equilibrium between the oxygen content on the metal surfaces of the system and in the sodium and its dependency on temperature seem to play a major part in this case. This results in a new relation concerning the dependency on temperature of the oxygen meter. This relation might be able to explain the bad agreement with the experimental data so far determined.

## Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung
2. Quellen und Fallen von Sauerstoff  
im flüssigen Natrium
3. Die elektrochemische Sonde und ihre  
Abhängigkeit von der Temperatur
4. Verteilungskoeffizient des Sauer-  
stoffes zwischen dem Natrium und  
den Strukturmaterialien des Kreis-  
laufes
5. Bestimmung des Verteilungskoeffi-  
zienten  $K$  des Sauerstoffes
6. Schlußfolgerung

Literatur



## 1. Einleitung

Das Natrium und seine Legierung mit Kalium (NaK) werden als Kühlmittel für Reaktoren, insbesondere für Schnelle Reaktoren benutzt. Eine der Hauptschwierigkeiten, die durch die Technologie der Flüssigmetalle aufgeworfen werden, geht auf die Anwesenheit der gelösten Verunreinigungen zurück. Eine wesentliche Komponente ist der Sauerstoff. Er tritt in der Form von Flüssigmetalloxid auf und bringt folgende Nachteile mit sich.

- a) Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit,
- b) Verschlechterung des Wärmeübergangskoeffizienten,
- c) Bildung von Ablagerungen an Stellen niedriger Temperatur, die zu einer Verstopfung des Rohrsystems führen können.

Daher sind Verfahren notwendig, mit denen der Sauerstoffgehalt bestimmt werden kann. Die bis jetzt verfügbaren Meßgeräte verlangen im allgemeinen eine vorausgehende Kalibrierung; die Eichung erfolgt unter Zugrundelegung von aus dem Loop entnommenen Proben, die anschließend analysiert werden.

Zur Analyse der Proben verfügt man im wesentlichen über zwei Verfahren, die von Pepkowitz und Judd [1] entwickelte Amalgamierungsmethode und die von Humphreys entwickelte Methode der Destillation im Vakuum [2]. Die erste Methode ist bei niedriger Konzentration so fehlerhaft, daß ihre Anwendung auf Konzentrationen über 10 - 15 ppm Sauerstoff beschränkt bleiben muß. Die letztere Methode wurde

durch Rutkauskas [3] verbessert und die durch ihn ermittelten Werte werden z.Zt. als die zuverlässigsten betrachtet.

Trotzdem wurden an der Destillationsmethode einige Verbesserungen vorgenommen, hauptsächlich aufgrund der Annahme, daß der gesamte im Rückstand enthaltene Sauerstoff in Form von  $\text{Na}_2\text{O}$  vorliegt. In kürzlich durchgeführten Versuchen [4] stellte man fest, daß etwa 60 % der gesamten Alkalität des Rückstandes auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zurückzuführen ist. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die mit Hilfe des Destillationsverfahrens ermittelten Werte über die Löslichkeit von Sauerstoff in Natrium in Frage gestellt werden müssen. Das gilt jedoch weniger für die Messungen von Rutkauskas in einer speziellen Apparatur.

Eichelberger [5] sammelte und untersuchte die in den verschiedenen Labors ermittelten Daten und schlug eine Beziehung zwischen der Sättigungskonzentration des Sauerstoffes im Natrium und der Temperatur vor ( $\lg C_s (\text{ppm}) = 6,239 - 2447/T (^{\circ}\text{K})$ ), die bis jetzt allgemein anerkannt wurde, die aber aufgrund der obigen Bemerkungen nicht als 100%-ig sicher angesehen werden kann.

Von den Verfahren zur 'On-Line'-Bestimmung des Sauerstoffgehaltes scheint die von der UNC [6] für Zonen mit niedriger Konzentration entwickelte elektrochemische Sonde wegen ihrer hohen Empfindlichkeit und ihrer befriedigenden Reproduzierbarkeit das aussichtsreichste zu sein. Ihr Verhalten ist jedoch nicht ganz geklärt, da noch einige Punkte offen bleiben:

- a) die Meß-Ergebnisse zeigen eine deutliche Abweichung von der Theorie;
- b) es konnten bisher keine einheitlicher Koeffizient für das Verhältnis  $dE/dT$  aufgestellt werden;
- c) bis jetzt gelang es noch nicht, eine absolute Eichung der Sonde durch Zugabe von Sauerstoff in das System zu erzielen, da diese Zugaben nicht mit den Werten übereinstimmen, die für die Erhöhung der Konzentration gemessen wurden [7,8,9,10].

Nachfolgend werden einige Vorstellungen entwickelt und Schlußfolgerungen gezogen, die Widersprüche und von verschiedenen Bearbeitern ermittelte experimentelle Fakten erklären können. Es wird ebenfalls ein Verfahren abgeleitet, mit dem quantitative Kalibrierungen der Sauerstoffkonzentration erzielt werden könnten.

## 2. Quellen und Fallen von Sauerstoff im flüssigen Natrium

In Versuchen [7], mit Hilfe derer eine elektrochemische Sonde kalibriert werden sollte, wurde festgestellt, daß die Zugaben von Sauerstoff in das System nicht mit den entstandenen und gemessenen Konzentrationsänderungen übereinstimmten. Dies soll dadurch zu erklären sein, daß der Sauerstoff sich zwischen den metallischen Oberflächen des Loops und dem Natrium verteilt. Diese Verteilung war bei jedem Versuch verschieden. Außerdem wurde beobachtet, daß die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff von den Materialien des Kreislaufes aufgenommen wurde, mit zunehmender Konzentration des Sauerstoffes spürbar stieg.

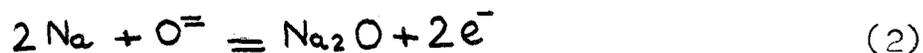
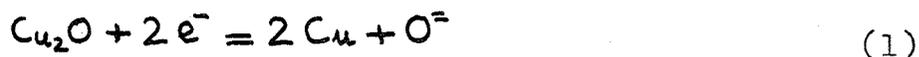
In der von Isaacs und anderen [11] verfaßten Arbeit wird klar herausgestellt, daß Sauerstoff in Systemen mit flüssigem Natrium tatsächlich freigesetzt und gebunden wird. Dieser Versuch ging ebenfalls von Kalibrierungen von Sonden aus. Die Reinigung des Natriums erfolgte durch die Verwendung von Uranblättchen als 'Getter'. Als Verunreinigungen wurden Cr und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  beigelegt. Die Temperatur des Systems wurde auf  $500^\circ\text{C}$  und die Konzentration auf 17 ppm Sauerstoff eingestellt. Diese Konzentration schien für das System charakteristisch, d.h. sie stellte sich nach kleinen Störungen wieder ein; so wurde z.B. das Uran in das Natrium eingeführt, wobei die Konzentration abnahm, während beim Herausnehmen des Urans die Konzentration wieder auf den alten Wert anstieg. Das gleiche Phänomen wurde bei der Zugabe von  $\text{Na}_2\text{O}$  beobachtet. Diese charakteristische Konzentration änderte sich nicht, als mehr  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dem System beigelegt wurde. Als Folgerung daraus kann gesagt werden,

daß zwischen den Bestandteilen des rostfreien Stahls und dem im Natrium enthaltenen Sauerstoff eine Reaktion zustande kommt, und daß solche Reaktionen eine abschwächende Wirkung auf die Aktivität des Sauerstoffs im System ausüben können. Bei der Versuchstemperatur von 500° C betrug die charakteristische Konzentration 17 ppm, bei einer höheren Konzentration wirkt das Cr als 'Getter', und bei einer niedrigeren als 'Quelle'.

3. Die elektrochemische Sonde und ihre Abhängigkeit von der Temperatur

Die Sonde kann durch folgende elektrochemische Kette dargestellt werden: Cu, Cu<sub>2</sub>O//ThO<sub>2</sub>, 15 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Na, Na<sub>2</sub>O gelöst.

Folgende Reaktionen entstehen in der Kette:



und die Gesamtreaktion:



Die in der Kette gebildete elektromotorische Kraft ist durch die Gleichung von Nernst gegeben:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nf} \ln \frac{[\text{Cu}]^2 [\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{Na}]^2 [\text{Cu}_2\text{O}]} \quad (4)$$

Dabei bedeutet  $E_0$  die Standard-EMK, die folgendermaßen berechnet werden kann:

$$E_0 = \frac{\Delta F_{Cu_2O}^\circ - \Delta F_{Na_2O}^\circ}{n f} \quad (5)$$

$\Delta F^\circ$  ist die freie Bildungsenergie der Oxide bei der Temperatur  $T$  ( $^\circ K$ );

$n$  ist die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen (3);

$f$  ist die Faraday'sche Konstante und  $[ ]$

stellt die Aktivität des Stoffes, der an der Reaktion (3) beteiligt ist, dar.

Schließlich stellt die folgende theoretische Gleichung die Abhängigkeit zwischen der elektromotorischen Kraft, der Temperatur und der in Natrium gelösten Sauerstoffkonzentration dar.

$$E = E_0 - \frac{RT}{2f} \ln \frac{C_{Na}}{C_{NaS}} \quad (6)$$

Dabei bedeuten  $C_{Na}$  die in Natrium gelöste Sauerstoffkonzentration und  $C_{NaS}$  die Sättigungskonzentration bei der Temperatur  $T$ . Diese letzte Konzentration kann nach [5] folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\ln C_{NaS} = a_{Na} - \frac{b_{Na}}{T} \quad (7)$$

$a_{Na}$  und  $b_{Na}$  sind Konstanten. Wenn man (7) in (6) einsetzt, erhält man schließlich:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2f} \ln C_{Na} + \frac{R}{2f} (a_{Na} \cdot T - b_{Na}) \quad (8)$$

Die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur erhält man, wenn man die Gleichung (8) nach T ableitet:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{2f} (a_{Na} - \ln C_{Na}) - \frac{RT}{2f} \frac{d(\ln C_{Na})}{dT} \quad (9)$$

Mc Pheeters und Williams [12] leiteten eine andere Gleichung als (9) ab, weil sie annahmen, daß  $C_{Na}$  unabhängig von der Temperatur ist ( $d \ln C_{Na} / dT = 0$ ). In [7] wird ebenfalls eine andere Gleichung ermittelt, weil man annimmt, daß die Abhängigkeit von  $C_{Na}$  von der Temperatur wie folgt aussieht:  $\ln C_{Na} = a_{Na} - b_{Na}/T$ , was nur für die Sättigungskonzentration mit Sicherheit zutrifft (7).

In [7] und in den Versuchen, mit denen das Verhältnis  $dE/dT$  untersucht wurde, wurde folgendes ermittelt:

Tabelle I: Temperaturabhängigkeit der EMK der elektrochemischen Sonde

Nr.d.Vers.	Temp.Elektrode(°F)	Temp.Loop(°F)	EMK(Volt)
1	571	527	1.134
2	551	521	1.132
3	527	521	1.131
4	575	569	1.155
5	552	549	1.146

In den Versuchen Nr. 1, 2 und 3 blieb die Temperatur des Kreislaufes konstant, während sich die der Elektrode änderte. Der Quotient  $dE/dT$ , der in diesem Fall ermittelt wird, liegt bei 0,05 mV/°F. Dagegen zeigen

die Versuche 4 und 5 Änderungen der Temperatur im Loop und der für  $dE/dT$  abgeleitete Wert beträgt  $0,5 \text{ mV}/^{\circ}\text{F}$ . Während also Temperaturschwankungen der Elektrode kaum die EMK beeinflussen, verzehnfacht sich der Einfluß, wenn sich die Temperatur des Kreislaufes ändert. Die Sonde scheint dann anzuzeigen, daß bei einem Temperaturanstieg im Kreislauf die Sauerstoffkonzentration desselben abnimmt; dieses Verhalten entspricht einer 'Getter'-Reaktion des Natriums mit dem Kreislaufmaterial bei höherer Temperatur.

Bis jetzt wurde keine Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten für  $dE/dT$  erzielt, auch nicht in der Definition der Parameter, von welchen diese Übereinstimmung genau abhängt. Minushkin [13] ermittelte experimentell, daß  $dE/dT$  konstant ist, in [6] und [10], daß  $dE/dT$  von der Konzentration und in [7], daß sie nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Temperatur abhängt. Wir glauben, daß die Ursache dieser Diskrepanz darin zu finden ist, daß das Gleichgewicht zwischen dem im Natrium gelösten Sauerstoff und den Quellen oder Fallen von Sauerstoff im System von der Temperatur beeinflusst wird.

Mit anderen Worten, daß in einem isolierten System die Konzentration des im Natrium gelösten Sauerstoffes teils von der Temperatur und teils von dem Material des Loops und von den sonst noch mit dem Natrium in Berührung stehenden Metalloberflächen abhängt. Dies würde die schlechte Übereinstimmung der experimentell ermittelten Werte erklären, zumal die Untersuchungen in verschiedenen Kreisläufen durchgeführt wurden. Andererseits würde das bedeuten, daß nicht nur jede Sonde einzeln kalibriert werden muß,

sondern daß auch diese Kalibrierung die chemischen Reaktionen und ihre Temperaturabhängigkeit im System berücksichtigt werden muß.

4. Verteilungskoeffizient des Sauerstoffes zwischen dem Natrium und den Strukturmaterialien des Kreislaufes

Der Verteilungskoeffizient des Sauerstoffes zwischen dem Natrium und den Materialien des Loops stellt das Verhältnis von dem im Metall (oder in den Metallen) gelösten Sauerstoff und dem im Natrium gelösten Sauerstoff dar. Dieser Gleichgewichtszustand kann dargestellt werden, indem man die gesamte Änderung der freien Energie der entstehenden Reaktionen gleich Null setzt [14].

Setzen wir M für das Metall, das den Sauerstoff gettert; die Abhängigkeit der Löslichkeit des Sauerstoffes in M und in Na hat dann folgende Form:

$$\begin{aligned} \ln C_{Ms} &= a_M - \frac{b_M}{T} \\ \ln C_{Nas} &= a_{Na} - \frac{b_{Na}}{T} \end{aligned} \quad (10)$$

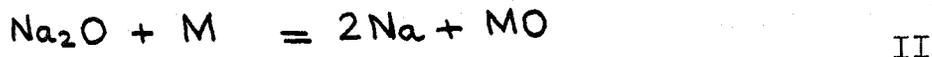
Dabei bedeuten  $C_{Ms}$  und  $C_{Nas}$  die Sättigungskonzentrationen im Metall und im Natrium, a und b sind Konstanten und T die Temperatur.

Die freie Bildungsenergie der Oxide ist eine Funktion der Temperatur nach folgender Formel:

$$\begin{aligned} \Delta F_{Na_2O}^{\circ} &= -a'_{Na} + b'_{Na} \cdot T \\ \Delta F_{Mo}^{\circ} &= -a'_M + b'_M \cdot T \end{aligned} \quad (11)$$

Dabei sind  $a'$  und  $b'$  Konstanten.

Die im Kreislauf entstehenden Reaktionen können folgendermaßen geschrieben werden:



Die freie Bildungsenergie für jede der vorherigen Reaktionen ist:

$$\Delta F_{\text{I}}^{\circ} = -RT \ln \frac{C_{\text{Na}}}{C_{\text{Na}_2\text{O}}}$$

$$\Delta F_{\text{II}}^{\circ} = \Delta F_{\text{MO}}^{\circ} - \Delta F_{\text{Na}_2\text{O}}^{\circ}$$

$$\Delta F_{\text{III}}^{\circ} = RT \ln \frac{C_{\text{M}}}{C_{\text{M}_2}}$$

$$\Delta F_{\text{inges.}}^{\circ} = \Delta F_{\text{I}}^{\circ} + \Delta F_{\text{II}}^{\circ} + \Delta F_{\text{III}}^{\circ} = 0,$$

$$RT \ln \frac{C_{\text{M}}}{C_{\text{M}_2}} - RT \ln \frac{C_{\text{Na}}}{C_{\text{Na}_2\text{O}}} + (\Delta F_{\text{MO}}^{\circ} - \Delta F_{\text{Na}_2\text{O}}^{\circ}) = 0,$$

und schließlich:

$$\frac{C_{\text{M}}}{C_{\text{Na}}} = \frac{C_{\text{M}_2}}{C_{\text{Na}_2\text{O}}} \exp\left(\frac{\Delta F_{\text{Na}_2\text{O}}^{\circ} - \Delta F_{\text{MO}}^{\circ}}{RT}\right) \quad (12)$$

Setzt man in (12) die Gleichungen (10) und (11) ein, erhält man:

$$\frac{C_{\text{M}}}{C_{\text{Na}}} = \frac{\exp(a_{\text{M}} - b_{\text{M}}/T)}{\exp(a_{\text{Na}} - b_{\text{Na}}/T)} \cdot \exp[(b'_{\text{Na}} - b'_{\text{M}}) - (a'_{\text{Na}} - a'_{\text{M}})/T]$$

was folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$K = \frac{C_M}{C_{Na}} = \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \quad (13)$$

Dabei bedeutet K der Verteilungskoeffizient und A und B sind Konstanten.

Mit der Gleichung (13) kann die in [7] gemachte Beobachtung über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption auf Baumaterialien des Kreislaufes von der Konzentration  $C_{Na}$  erklärt werden. Wenn die Temperatur konstant bleibt, ändert sich auch nicht der Koeffizient K, so daß bei einer Erhöhung von  $C_{Na}$  ebenfalls  $C_M$  steigen muß.

Während der Reinigung des Natriums oder während der Zugabe von Verunreinigungen in den Kreislauf bei konstanter Temperatur des Loops und bei ungesättigtem Strukturmaterial (M), wird K konstant sein. Wenn man z.B. Sauerstoff dem System zufügt, wird dieser sich zwischen Na und M verteilen, bis der Sättigungsgrad  $C_{Ms}$  erreicht ist. Der dann hinzugefügte Sauerstoff reagiert nur mit dem Natrium. Wenn man unter diesen Bedingungen ( $C_{Ms}$ ) MO als Verunreinigung begeben würde, würde sich die Konzentration des im Natrium gelösten Sauerstoffes nicht ändern, was bereits experimentell von Isaacs [11] nachgewiesen wurde.

Die Konzentration  $C'_{Na}$ , die genau dem  $C_{Ms}$  entspricht, ist charakteristisch für das System, d.h. nach der Einleitung von kleinen Störungen geht die Konzentration auf den Wert  $C'_{Na}$  zurück [11]. Wenn nämlich  $C_{Na}$  abnimmt, nimmt  $C_{Ms}$  ebenfalls ab, so daß K konstant

ist; dabei verliert M etwas Sauerstoff, der sich im Natrium löst und eine Erhöhung der Konzentration verursacht. Auf diese Weise ist auch der Fall zu erklären, wenn  $C'_{Na}$  etwas steigt, wodurch sich  $C_M$  erhöhen würde (wobei angenommen wird, daß der totale Sättigungsgrad nicht erreicht wurde); wenn man nun weiter Sauerstoff zugeben würde, würde der Wert  $C'_{Na}$  steigen.

Die Gleichung (13) bestätigt die Hypothese von Abschnitt 3, daß die in Natrium gelöste Sauerstoffkonzentration von der Temperatur und von den Werkstoffen des Loops abhängt. Hat sich das durch Gleichung (13) bestimmte Verteilungsgleichgewicht eingestellt, dann wird bei weiterer Sauerstoffzugabe die Sauerstoffaktivität von der Behälterwand unabhängig, und man kann die Kalibrierung der Sonde vornehmen wie in einem Kreislauf aus inertem Behältermaterial, zum Beispiel Nickel [15].

Angenommen, in einem besonderen System wurde der Sättigungsgrad  $C_{Ms}$  erreicht, kann man folgendes ableiten:

Setzt man  $\ln C_{Ms} = a_m - b_m/T$  in die Gleichung (13) ein, erhält man eine Gleichung für die Sauerstoffkonzentration im Natrium, die folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\ln C_{Na} = D - \frac{G}{T} \quad (14)$$

Dabei sind D und G Konstanten. Setzt man diese Gleichung (14) in die Gleichung (9) ein, kann folgende Gleichung für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der elektrochemischen Sonde von

der Temperatur aufgestellt werden:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{2f} \left( a_{Na} - D + \frac{G}{T} \right) - \frac{RT}{2f} \cdot \frac{G}{T^2}$$

oder

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{2f} (a_{Na} - D) \quad (15)$$

Aus dieser letzten Gleichung ist ersichtlich, daß der Koeffizient  $dE/dT$  der Sonde konstant ist und unabhängig von der Konzentration und der Temperatur, was mit der Aussage von Minushkin [13] übereinstimmt.

Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $K$  von der Temperatur ist auch für die Probenahme von Bedeutung. Normalerweise werden die Natriumproben in Rohrabschnitten gesammelt, durch die Na so lange geleitet wird, bis man mit einer repräsentativen Probe rechnen kann. Dann wird der Durchgang des flüssigen Metalls durch das Rohr unterbrochen und das Natrium bleibt darin zurück. Danach läßt man das Natrium einfrieren, und an diesem bereits verfestigten Natrium werden die erforderlichen Analysen durchgeführt. Während des Einfrierens und gemäß der Gleichung (13) verteilt sich der Sauerstoff von neuem zwischen dem Natrium und den Materialien des Rohres, so daß am Ende der Sauerstoffgehalt im Kreislauf übereinstimmt. In [8] werden diese Schwierigkeiten erwähnt, und es wird auch berichtet, wie man einen Konzentrationsgradienten entlang des Proberohres erzielt hat, der, wie es heißt, das Ergeb-

nis der uneinheitlichen Kühlung längs des Rohres darstellt. Man umgeht diese Schwierigkeit im Versuch durch Verwendung eines Materials, das nicht mit dem im Natrium gelösten Sauerstoff reagiert, wie zum Beispiel Nickel.

##### 5. Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K des Sauerstoffes

Eine theoretische Untersuchung zur Bestimmung des Koeffizienten K ist schwierig, da die hierfür entscheidenden Faktoren weitgehend unbekannt sind; so weiß man z.B. nicht, ob gelöste Metalle bei der Verteilung des Sauerstoffes eine Rolle spielen und nicht immer ist ihre Löslichkeit im Natrium bekannt. Deswegen ist es besser, diesen Wert auf experimentellem Wege zu bestimmen. Andererseits führt die Tatsache, daß K von den Werkstoffen des Kreislaufes und von den mit Natrium in Berührung stehenden Oberflächen abhängt dazu, daß diese experimentelle Bestimmung für jedes Loop einzeln erfolgen muß. Die experimentelle Bestimmung von K kann folgendermaßen durchgeführt werden:

Der Natriumkreislauf muß so ausgelegt werden, daß darin eine möglichst einheitliche konstante Temperatur erzielt werden kann. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, wird dem System eine bestimmte und im voraus gemessene Menge X Sauerstoff beigegeben. Dieser Sauerstoff wird zwischen M und dem Natrium verteilt, was zur Bildung einiger neuer Konzentrationen führt:

$C_M + \Delta C_M$  und  $C_{Na} + \Delta C_{Na}$ , dabei muß  $\Delta C_M + \Delta C_{Na}$  gleich der Menge des hinzugefügten Sauerstoffes X sein. Da K konstant bleibt, erhält man:

$$K = \frac{C_M}{C_{Na}} = \frac{C_M + \Delta C_M}{C_{Na} + \Delta C_{Na}}$$

daraus folgt:

$$K = \frac{\Delta C_M}{\Delta C_{Na}} = \frac{X - \Delta C_{Na}}{\Delta C_{Na}} \quad (16)$$

In Gleichung (16) ist X bekannt und  $\Delta C_{Na}$  kann auf analytischem Weg bestimmt werden.

## 6. Schlußfolgerung

Zusammenfassend machen wir auf zwei unseres Erachtens wichtige Punkte aufmerksam. Der eine bezieht sich auf die in Abschnitt 3 erwähnte Hypothese, daß die Konzentration  $C_{Na}$  in einem isolierten System von der Arbeitstemperatur des Loops und von den mit dem Natrium und den Werkstoffen des Loops verbundenen Oberflächen abhängt. Andererseits wurde in Abschnitt 4 eine Gleichung aufgestellt (13), die diese Hypothese unterstützt. Dies würde die schlechte Übereinstimmung bei der Ermittlung des Koeffizienten  $dE/dT$  der elektrochemischen Sonde erklären.

Aus den angeführten Gründen wäre es interessant, diese Hypothese durch einen Versuch zu bestätigen.<sup>+) )</sup>

Der zweite Punkt bezieht sich auf die Möglichkeit, quantitative Eichungen von Instrumenten zur Analyse des Gehaltes von in Natrium gelöstem Sauerstoff durchzuführen. Die Ermittlung des Verteilungsgleichgewichtes des Sauerstoffes zwischen Natrium und den Kreislaufstoffen, bestimmt durch den Verteilungskoeffizienten  $K$  (siehe Abschnitt 5), behindert die analytische Erfassung von zugesetztem Natriumoxid und damit eine Eichung des Analyseninstrumentes durch solche Zusätze.

---

<sup>+) )</sup> In einem Kreislauf, in dem eine elektrochemische Sonde installiert ist, wird nach Erreichen einer bestimmten Konzentration die Heiß- bzw. Kaltfalle außer Betrieb gesetzt. Nach einiger Zeit stellt sich bei gleichbleibender Temperatur eine konstante Konzentration ( $C_{Na}$ ) ein. Ändert man nun die Kreislauftemperatur, so erhält man eine neue Konzentration, d.h. die Konzentration  $C_{Na}$  ist von der Temperatur des Kreislaufes abhängig. So könnte man für dieses Loop die Funktion  $C_{Na}=f(T)$  ermitteln und gleichzeitig die Gleichung (9) bestätigen.

Sobald dagegen der Sättigungszustand  $C_{Ms}$  erreicht ist, reagiert der dem Loop zugesetzte Sauerstoff nur mit Natrium, und somit können quantitative Eichungen durchgeführt werden. Dieser Punkt müßte wiederum wie der erste experimentell bestätigt werden.

In der Praxis werden derartige Versuche jedoch leicht von den Veränderungen beeinflusst, die durch Natriumkorrosion an den Oberflächen der austenitischen Stähle hervorgerufen werden, das sind die selektive Herauslösung von Chrom und Nickel und Anreicherung von Eisen [16, 17].

Sinngemäß lassen sich die Überlegungen auf Systeme übertragen, die das Natrium zu höherer Reinheit gettern, so daß nur das Meßverfahren mit der EMK-Sonde und die Messung des Verteilungsgleichgewichtes des Sauerstoffes zwischen Natrium und reinem Vanadin [18, 19] zuverlässige Angaben über den zeitlichen Verlauf der Reinigung zu liefern vermögen.

#### Anerkennungen

Herrn Dr. H.U. Borgstedt und Herrn G. Frees danke ich für die Mithilfe bei der Abfassung des Berichtes in deutscher Sprache und für anregende Diskussionen über die Probleme der Wechselwirkung des Sauerstoffes im Natrium mit den Werkstoffen.

Literatur:

- [1] L.P. Pepkowitz und W.C. Judd:  
Anal. Chem. 22 (1950), S. 1283-1286
- [2] J.R. Humphreys: Chem. Engng. Progr.Symp.,  
Ser. 53 20 (1957), S. 7-10
- [3] V.J. Rutkauskas: LA-Rept. 3879 (1968)
- [4] Sodium Components Development Program.  
Mass Transfer Investigation in Liquid  
Metal Systems.  
Quarterly Progress Rept. No.9,  
March-May 1969, GEAP-10036
- [5] R.L. Eichelberger: AI-AEC-12685 (1968)
- [6] M. Kolodney, B. Minushkin und H. Steinmetz:  
Electrochem. Technol. 3 (1965), S. 244-49  
siehe auch G.W. Horsley: UKAEA-Rept.  
AERE-R 3037 (1960) und  
H. Sundermann und H. Wagner: KFK-Bericht 819,  
1968
- [7] E.W. Murbach und N.W. Heath: AI-AEC-12700 (1968),  
siehe auch  
K. Goldman: UNC-SPLM-466 (1967)
- [8] J.E. Meyers und R.A. Hunter: Proc. Internat.  
Conference on Sodium Technology and  
Large Fast Reactor Design,  
ANL-7520 (1969), S. 233-253
- [9] R. Cygan: NAA-SR-4382 (1959)

- [10] J.P. Petrec und E.C. Kovacic:  
Alkali Metal Coolants,  
Wien 1967, S. 489-504
- [11] H.S. Isaacs, B. Minushkin und F.J. Salzano:  
Proc. Internat. Conf. on Sodium Tech-  
nology and Large Fast Reactor Design,  
ANL 7520 (1969), S. 460-464
- [12] C.C. Mc Pheeters und J.M. Williams:  
Alkali Metal Coolants,  
Wien 1967, S. 429-447
- [13] B. Minushkin: UNC-MTL-4734 (1965)
- [14] T.F. Kassner und D.L. Smith:  
ANL-Rept. 7335 (1967)
- [15] J. Guon, H.A. Vislay: AI-AEC-12833 (1969)
- [16] A.W. Thorley und C. Tyzack:  
Alkali Metal Coolants,  
Wien 1967, S. 97-118
- [17] E.L. Zebroski, R.S. Young, F.A. Comprelli  
und D. Dutina:  
Alkali Metal Coolants,  
Wien 1967, S. 195-214
- [18] D.L. Smith: Private Mitteilung
- [19] H.U. Borgstedt und G. Frees: 4th International  
Congress on Metallic Corrosion,  
Amsterdam 1969

