

15—20 кэВ не сильно поглощается в растворе и в стенках химической посуды.

Авторы выражают благодарность Г. Н. Флерову за постановку задачи, признательны И. Зваре и В. Н. Косякову за руководство и консультации в химической части работы, а также В. А. Друину и В. Г. Субботину за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Друин В. А. и др. «Атомная энергия», 1977, т. 43, вып. 3, с. 55.
- Глазов В. М., Борисова Р. И., Шафиков А. И. Препринт НИИАР П-181. Димитровград, 1973.

- Milsted J. e.a. «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1969, v. 31, p. 1561.
- Bemis C. e.a. «Phys. Rev. C», 1977, v. 16, N 3, p. 1146.
- Зубарева А. М. и др. Препринт ОИЯИ Р13-10430. Дубна, 1977.
- Козакова Г. М., Косяков В. Н., Ерин Е. А. «Радиохимия», 1975, т. 17, вып. 2, с. 311.
- Горбачев В. М., Замятин Ю. С., Лбов А. А. Основные характеристики изотопов тяжелых элементов. Справочник. М., Атомиздат, 1975.
- Полюхов В. Г. и др. «Радиохимия», 1977, т. 19, вып. 4, с. 460.

Поступило в Редакцию 30.01.79

УДК 621.039.534

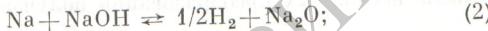
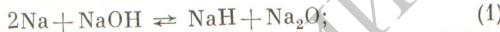
Определение равновесных параметров системы натрий—кислород—водород

ПРИВАЛОВ Ю. В.

Разработка эффективных методов очистки от примесей и их контроля, понимание коррозионных процессов в настивом теплоносителе вызывают необходимость изучения равновесия системы $\text{Na} - \text{O} - \text{H}$. Несмотря на большое число опытных исследований, до сих пор не предложено расчетного метода определения равновесных параметров этой системы.

Анализ работ [1—4] показывает, что в системе $\text{Na} - \text{O} - \text{H}$ присутствуют следующие фазы: жидкий молекулярный раствор L_1 на основе Na с растворенными компонентами NaOH , NaH и Na_2O ; жидкий молекулярный раствор L_2 на основе NaOH с растворенными NaH и Na_2O ; твердые осадки NaH и Na_2O ; твердые растворы αL_2 и βL_2 на основе α - и β -модификаций NaOH и газообразный водород H_2 .

Между пятью основными компонентами системы протекают следующие обратимые реакции:



константы равновесия которых $K_1^{\text{ож}}$, $K_2^{\text{ож}}$, $K_3^{\text{ож}}$, $K_4^{\text{ож}}$ соответственно связаны уравнениями $K_2^{\text{ож}} = K_1^{\text{ож}}/K_3^0$; $K_4^{\text{ож}} = K_1^{\text{ож}}/(K_3^0)^2$. Численные значения констант $K_1^{\text{ож}}$ и K_3^0 , рассчитанные по новым данным о свойствах веществ, при отборе которых в основном ориентировались на рекомендации работы [5], аппроксимированы в интервале температур 371—840 К функциями

$$\lg K_1^{\text{ож}} = 2,687 + 2805/T - 2,389 \lg T;$$

$$\lg K_3^0 = -5,198 + 3120/T + 0,250 \lg T.$$

При вычислении $K_1^{\text{ож}}$ за стандартное состояние NaOH для $T \leq 592$ К принято состояние переохлажденной жидкости, для других компонентов — основное стандартное состояние. Температура плавления Na , NaOH и NaH равна соответственно 371, 592 и 840 К.

Кроме констант реакций для расчетов равновесия необходимо знать активность компонентов, которую определяли в растворах L_1 и L_2 по модифицированной теории Ван-Лаара [6]. Допустив, что компоненты с близкими молекулярными объемами имеют одинаковые координационные числа в жидким состоянии и координационное число для всех молекул компонентов раствора задается растворителем, получили на основе этой теории следующие приближенные выражения активности компонента

в интервале температуры 371—840 К для раствора L_1 :

$$a_1 = x_1 \exp \{[x_2(1-x_1)u_{12} + x_3(1-x_1)u_{13} + x_4(1-x_1)u_{14} - x_2x_3u_{23} - x_2x_4u_{24} - x_3x_4u_{34}]/RT\}; \quad (5)$$

$$a_2^{\text{ож}} = x_2 \exp \{[\Delta_2 + x_1(1-x_2)u_{12} - x_1x_3u_{13} - x_1x_4u_{14} + x_3(1-x_2)u_{23} + x_4(1-x_2)u_{24} - x_3x_4u_{34}]/RT\}; \quad (6)$$

$$a_3 = x_3(K_{f3}^0/k) \exp \{[-x_1x_2u_{12} + x_1(1-x_3)u_{13} - u_{13} - x_1x_4u_{14} + x_2(1-x_3)u_{23} - x_2x_4u_{24} + x_4(1-x_3)u_{34}]/RT\}; \quad (7)$$

$$a_4 = (x_4/s_4) \exp \{[-x_1x_2u_{12} - x_1x_3u_{13} + x_1(1-x_4)u_{14} - x_2x_3u_{23} + x_2(1-x_4)u_{24} + x_3(1-x_4)u_{34}]/RT\} \quad (8)$$

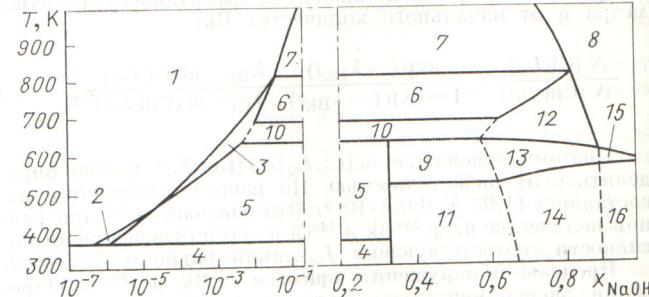
и для раствора L_2 :

$$a_2^{\text{ож}} = y_2 \exp \{[y_3(1-y_2)u_{23} + y_4(1-y_2)u_{24} - y_3y_4u_{34}]/RT\}; \quad (9)$$

$$a_3 = y_3(K_{f3}^0/k) \exp \{[\Delta_3 - u_{13} + y_2(1-y_3)u_{23} - y_2y_4u_{24} + y_4(1-y_3)u_{34}]/RT\}; \quad (10)$$

$$a_4 = (y_4/s_4) \exp \{[\Delta_4 - y_2y_3u_{23} + y_2(1-y_4)u_{24} + y_3(1-y_4)u_{34}]/RT\}, \quad (11)$$

где индекс 1, 2, 3, 4 относится соответственно к Na , NaOH , NaH , Na_2O ; x (y) — молярная доля компонента в растворе L_1 (L_2); k — константа Сиверса для раствора гидрида в натрии, принятая по уравнению $\lg k = -2,183 - 175/T$, полученному автором обработкой опытов работ [7, 8]; s_4 — растворимость окиси в натрии, принятая по уравнению $\lg s_4 = 0,318 - 2372/T$ [9]; $a_2^{\text{ож}}$ — активность щелочи, отнесена при $T \leq 592$ К к состоянию переохлажденности



Фазовая диаграмма $\text{Na} - \text{NaOH}$ при $P = 1,2$ бар: 1 — L_1 ; 2 — $L_1 + \text{NaH}$; 3 — $L_1 + \text{Na}_2\text{O}$; 4 — $\text{Na}^T + \text{NaH} + \text{Na}_2\text{O}$; 5 — $L_1 + \text{Na}_2\text{O} + \text{NaH}$; 6 — $L_1 + L_2 + \text{Na}_2\text{O}$; 7 — $L_1 + L_2$; 8 — L_2 ; 9 — $\text{Na}_2\text{O} + \text{NaH} + \alpha L_2$; 10 — $L_1 + \text{Na}_2\text{O} + L_2$; 11 — $\text{Na}_2\text{O} + \text{NaH} + \beta L_2$; 12 — $L_2 + \text{Na}_2\text{O}$; 13 — $\alpha L_2 + \text{Na}_2\text{O}$; 14 — $\beta L_2 + \text{Na}_2\text{O}$; 15 — αL_2 ; 16 — βL_2 .

ной жидкости, при $T \geq 592$ К, как и активности a_1 , a_2 и a_3 при любых значениях температуры, — к основному стандартному состоянию; u , Δ — константы взаимодействия между компонентами, Дж/моль. Выражения (6), (10), (11) в отличие от уравнений Ван-Лаара содержат дополнительный член Δ для компонента с отличным от растворителя молекулярным объемом. Решением систем уравнений, связывающих измеренные равновесные параметры для ряда частных случаев системы $\text{Na} - \text{O} - \text{H}$ [2—4, 10] и активности (5)—(10), с учетом реакций (1)—(4) найдены значения констант в выражениях (5)—(11): $u_{12} = 27840$; $\Delta_2 = 6660 - 14,492 T$; $u_{13} = 26340$; $u_{14} = 0$; $u_{23} = -13040$; $\Delta_3 = 22110 + 38,165 T$; $u_{24} = 17190$; $\Delta_4 = -53510 + 16,978 T$; $u_{34} = 15600$.

Таким образом, определены все необходимые величины для расчета равновесных параметров системы $\text{Na} - \text{O} - \text{H}$ (давление, фазовые границы, концентрация, активность и т. п.) обычными методами химической термодинамики. Сопоставление расчетов и практических всех опубликованных измерений по равновесным параметрам [2—4, 11—13] показало, что расхождения лежат в пределах точности измерений. Это позволяет рекомендовать изложенную концепцию равновесия для решения различных задач натриевой технологии. Так, например, большой интерес для натриевой технологии РБН, а также для производства натрия, гидрида натрия, калия методом щелочного обмена и т. п. представляет фазовая диаграмма $\text{Na} - \text{NaOH}$, частично опубликованная для больших концентраций NaOH ранее в работах [3, 4]. Более полная диаграмма (см. рисунок) построена расчетным путем с привлечением данных работы [4] о температуре фазовых переходов твердых растворов αL_2 и βL_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Привалов Ю. В. Препринт НИИАР П-16(310). Димитровград, 1977.
2. Привалов Ю. В. Препринт НИИАР П-6(300). Димитровград, 1977.
3. Миткевич Э. М., Шихов Б. А. «Журн. неорган. химии», 1966, т. 11, вып. 3, с. 633.
4. Шихов Б. А. «Журн. неорган. химии», 1967, т. 12, вып. 4, с. 545.
5. Лихарев В. А. Препринт ФЭИ-612. Обнинск, 1975.
6. Мельвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М., Изд-во иностр. лит., 1962, с. 675.
7. Katsuta H., Furukawa K. «Nucl. Techn.», 1976, v. 31, N 2, p. 218.
8. Vissers D. e.a. Ibid., 1974, v. 24, N 3, p. 235.
9. Claxton K. In: Proc. Intern. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, Champion Penn., 3—6 May 1976, paper VB6.
10. Myles K., Cafacco F. «J. Nucl. Mater.», 1977, N 67, p. 249.
11. Ульман Х. и др. В кн.: Проблемы технологии и коррозии в натриевом теплоносителе и защитном газе. Дрезден, ГДР, изд. ЦИАИ, 1977, т. 1, с. 16.
12. Козлов Ф. А. и др. В кн.: Труды физико-энергетического института. М. Атомиздат, 1974, с. 120.
13. Pulham R., Simm P. In: Proc. Conf. Brit. Nucl. Energy Society Nottingham, 4—6 Apr. 1973, p. 5.

Поступило в Редакцию 22.02.79
В окончательной редакции 09.07.79

УДК 621.039.517.5

Расчет нестационарной температуры в канале ядерного реактора

ТРОФИМОВ А. С., СОБОЛЕВ А. В.

Как известно [1], при расчете нестационарной температуры в элементах активной зоны при определенных соотношениях параметров тзволов и теплоносителя возможно квазистационарное представление распределения температуры по сечению тзволов. В то же время необходимо учесть ее распределение по высоте. При переменных во времени расходе теплоносителя и коэффициенте теплоотдачи получить аналитическое решение такой задачи не удается. Рассмотрим один из способов приближенного решения применительно к многослойному стержневому тзвалу и однофазному теплоносителю [2]. В этом случае тепловые процессы в безразмерном виде могут быть описаны следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + G(\tau) \frac{\partial \theta}{\partial z} = ku + (1-G)\eta(z), & 0 \leq z = \frac{\chi}{H} \leq 1; \\ \frac{\partial u}{\partial \tau} + \xi(\tau) \frac{\partial u}{\partial z} + \delta(\tau)u = \Psi(\tau)\eta(z)q(\tau), & 0 \leq \tau; \\ t=0, u=\theta=0, z=0, \theta=\theta_+(\tau), \end{cases} \quad (1)$$

где $u(\tau, z)$; $\theta(\tau, z)$ — относительная температура тзволов и теплоносителя соответственно [2]; $G(\tau) = W(\tau)/W(0)$ — относительный расход теплоносителя; $\eta(z)$ — относительное распределение энерговыделения в канале, нормированное на среднее значение; $q(\tau) = [N(\tau) - N(0)]/N(0)$ — изменение мощности реактора; k , ξ , δ , Ψ — коэффициенты [2], в общем случае зависящие от времени при учете изменения коэффициента теплоотдачи.

При неизменном расходе $G(\tau)$ или его скачкообразном изменении система уравнений (1) решается аналитически [2] для любых возмущений по мощности $q(\tau)$ или входной

температуре $\theta_+(\tau)$. Для произвольного $G(\tau)$ может быть получено лишь приближенное решение.

Проинтегрируем второе уравнение (1) и получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + G \frac{\partial \theta}{\partial z} &= \eta(z) \int_0^\tau \delta(\tau') q(\tau') \exp \left[- \int_{\tau'}^{\tau} \delta(\tau'') d\tau'' \right] \times \\ &\times d\tau' + (1-G) \eta(z) - \varepsilon(\tau) \theta(\tau; z) + \int_0^\tau \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau'} + \right. \\ &\left. + \varepsilon \delta(\tau') \right] \theta(\tau'; z) \exp \left[- \int_{\tau'}^{\tau} \delta(\tau'') d\tau'' \right] d\tau', \end{aligned} \quad (2)$$

где $\varepsilon(\tau) = k\xi(\tau)$.

Для оценки последнего члена представим $\theta(\tau'; z)$ в виде разложения в ряд Тэйлора в окрестности точки $\tau' = \tau$:

$$\begin{aligned} \theta(\tau'; z) &\approx \theta(\tau; z) + (\tau' - \tau) \frac{\partial \theta(\tau; z)}{\partial \tau} + \\ &+ (\tau' - \tau)^2 \frac{\partial^2 \theta(\tau; z)}{\partial \tau^2} + \dots \end{aligned}$$

Такая подстановка в интеграл (2) дает возможность решить задачу с любой степенью точности. Для получения аналитического решения ограничимся двумя членами ряда. Это позволяет перевести интегродифференциальное уравнение (2) в дифференциальное уравнение в частных про-