

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ОЧИСТКИ НАТРИЯ ОТ КИСЛОРОДА РАСТВОРИМЫМ ГЕТТЕРОМ

**Р.О. Сутягина, В.В. Алексеев, И.А. Сутягин**

*АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»*

*249033, Калужская обл., г. Обнинск, пл. Бондаренко, 1*



Изложены результаты моделирования очистки натрия от кислорода растворимыми геттерами. В качестве примера растворимого геттера рассматривается магний, который обладает способностью активного химико-физического взаимодействия с оксидом натрия с образованием твердого оксида геттера. Далее происходит удаление образованных твердых оксидов геттера с помощью последующей фильтрации. Для определения эффективности магния была разработана математическая модель процесса очистки натрия от кислорода. Представленная математическая модель описывает процесс очистки натрия от кислорода растворимым геттером, включающий в себя этапы растворения магния в натрии и разбавление полученного раствора исходным натрием и учитывающий химическое взаимодействие магния с оксидом натрия, изменение концентрации основных компонентов этой системы, образование и коагуляцию частиц продуктов реакции. В ходе исследования магния в качестве растворимого геттера было получено, что эффективная очистка натрия от кислорода достигается при условии наличия фильтра, способного уловить частицы размером  $\sim 1 \cdot 10^{-7}$  м. В дальнейших исследованиях требуется рассмотреть другие материалы для использования в виде растворимых геттеров, оценить возможность их использования в устройстве очистки натрия от кислорода.

**Ключевые слова:** натрий, быстрый реактор, растворимый геттер, магний, очистка, концентрация, жидкометаллический теплоноситель, константа реакции, изобарно-изотермический потенциал, концентрация насыщения.

## ВВЕДЕНИЕ

Применение жидкометаллических теплоносителей (ЖМТ) в быстрых реакторах (БР) ставит ряд практических задач для натриевой технологии. В их состав входит поддержание необходимой чистоты ЖМТ как в процессе подготовки его к загрузке в установку, так и на работающей ядерно-энергетической установке (ЯЭУ). Примеси, неизбежно присутствующие в теплоносителе и постоянно поступающие в него, могут вызывать эффекты, усложняющие эксплуатацию ЯЭУ (отложение примесей на поверхностях, повышение коррозионных эффектов, ухудшение радиационной обстановки на ЯЭУ). Например, с увеличением содержания растворенного кислорода в ЖМТ наблюдается увеличение скорости коррозии сталей [1]. Для современных БР стоит задача создания встроенных в бак реактора систем очистки натрия, при этом определенную привлекательность имеют геттерные системы очистки [2 – 4]. Среди них наиболее перспективны

© Р.О. Сутягина, В.В. Алексеев, И.А. Сутягин, 2022

ми являются системы очистки с растворимыми геттерами, обладающие возможностью проведения низкотемпературной очистки натрия [5, 6].

В качестве примера растворимого геттера рассматривается магний, обладающий способностью активного химико-физического взаимодействия с оксидом натрия с образованием твердого оксида геттера, что дает возможность удалить твердые оксиды геттера с помощью последующей фильтрации. Для определения эффективности магния была разработана математическая модель процесса очистки натрия от кислорода.

### ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Mg + O В НАТРИИ

В рассматриваемой модели связывание кислорода в натрии происходит за счет образования соединения кислород-магний и протекания следующей реакции в теплоносителе:



Полагается, что кислород в натрии находится в форме  $\text{Na}_2\text{O}$  (другие реакции кислорода пренебрегаются). В ходе реакции (1) образуется оксид магния, который слабо растворяется в натрии и выводится из раствора в виде взвесей. Константа равновесия реакции (1) выражается через активности соответствующих компонентов:

$$K = [a(\text{MgO}) \cdot a(\text{Na})^2] / [a(\text{Mg}) \cdot a(\text{Na}_2\text{O})]. \quad (2)$$

Кинетическое уравнение этой реакции выражается следующей зависимостью (если рассматривать изменение концентрации  $\text{MgO}$ ):

$$[dc(\text{MgO})/d\tau]_p = K^{\rightarrow} c(\text{Mg}) \cdot c(\text{Na}_2\text{O}) - K^{\leftarrow} c(\text{MgO}) \cdot c(\text{Na})^2, \quad (3)$$

где индекс «р» указывает на изменение концентрации двойного оксида за счет реакции;  $K^{\rightarrow}$  – константа прямой реакции;  $K^{\leftarrow}$  – константа обратной реакции;  $c(\text{MgO})$  – концентрация  $\text{MgO}$ , мольные доли (м.д.);  $c(\text{Mg})$  – концентрация  $\text{Mg}$ , м.д.;  $c(\text{Na}_2\text{O})$  – концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$ , м.д.;  $c(\text{Na})$  – концентрация  $\text{Na}$ , м.д.

Учитывая, что константа равновесия исходной реакции равна

$$K = K^{\rightarrow} / K^{\leftarrow} \quad (4)$$

и пренебрегая конвективным переносом растворенного оксида магния в натрии, получим изменение его концентрации в теплоносителе в мольных долях:

$$dc(\text{MgO})/d\tau = K^{\rightarrow} [c(\text{Mg}) \cdot c(\text{Na}_2\text{O}) - c(\text{MgO})^2 / K]. \quad (5)$$

На основании стехиометрии реакции (1), изменение концентрации магния в натрии в дифференциальном виде без учета его конвективного переноса в системе будет иметь вид (в мольных долях)

$$dc(\text{Mg})/d\tau = -dc(\text{MgO})/d\tau. \quad (6)$$

Аналогично для изменения концентрации кислорода (в форме оксида) в натрии получено выражение

$$dc(\text{Na}_2\text{O})/d\tau = -dc(\text{MgO})/d\tau. \quad (7)$$

Константа равновесия (2) рассчитывается по известной зависимости

$$K = \exp[-\Delta G^0 / (RT)], \quad (8)$$

где  $\Delta G^0$  – энергия Гиббса, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  – температура, К.

Решение представленной выше системы уравнений позволяет рассчитать скорость взаимодействия и распределение концентрации растворенных компонентов реакции в натрии в течение времени. В ходе решения учитывается превышение поступления компонентов в натрий над пределом их растворимости в нем и таким образом оценивается производительность источника дисперсной фазы в потоке теплоносителя.

Во второй части математического описания процесса взаимодействия кислорода и магния в натрии представлены зависимости, характеризующие поведение образующейся дисперсной системы.

### ЭВОЛЮЦИЯ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

Уравнение для описания эволюции дисперсной системы в дифференциальном виде (изменение плотности распределения частиц по массам во времени) записано с учетом уравнения Смолуховского [7]:

$$\frac{df(m)}{d\tau} = \frac{1}{2} \int_0^m \beta(m-m', m') f(m-m') f(m') dm' - \int_0^m \beta(m, m') f(m) f(m') dm' + [I_1(m) + I_2(m)] / (mdm) + k_0(m) f(m) \cdot S / V - k_z(m) f(m), \quad (9)$$

где  $m, m'$  – массы соударяющихся частиц;  $\beta$  – ядро кинетического уравнения;  $S, V$  – площадь поверхности, омываемой теплоносителем, и объем рассматриваемого участка проточной части циркуляционного контура;  $k_0(m)$  – коэффициент отложения частиц на поверхности каналов;  $k_z(m)$  – коэффициент, характеризующий осаждение частиц в застойных зонах;  $I_1(m), I_2(m)$  – интенсивности объемного и эрозионного источников взвеси для частиц массой  $m$  [7].

В используемой математической модели пренебрегаем последними двумя членами кинетического уравнения (9), а также эрозионным источником взвеси. В данной постановке задачи они не вносят существенного вклада в процесс анализа эффективности геттера.

Разработан алгоритм решения системы уравнений (5) – (9) и расчета процесса коагуляции частиц оксида магния в натрии.

Для определения энергии Гиббса реакции (1) и константы растворимости магния в натрии был выполнен анализ литературных источников и на основании полученных данных получены следующие зависимости [8, 9]:

$$\Delta G^0 = -187.3 - 40.065 \cdot 10^{-3} \cdot t, \quad (10)$$

$$c(\text{Mg})_s = -0.1414 + 1.248 \cdot 10^{-3} \cdot t + 2.0810^{-6} \cdot t^2, \quad (11)$$

где  $c(\text{Mg})_s$  – константа растворимости магния в натрии, вес.%;  $t$  – температура, °С.

Для расчета исходной концентрации магния в натрии получена зависимость

$$C_{\text{Mg}} = \beta \cdot S \cdot C_{\text{smg}} \cdot \rho / G_1, \quad (12)$$

где  $\beta$  – коэффициент массоотдачи при растворении магния в потоке натрия;  $S$  – площадь поверхности геттерного материала;  $C_{\text{smg}}$  – концентрация насыщения магния в натрии;  $\rho$  – плотность натрия;  $G_1$  – расход натрия через магний.

Процесс очистки от кислорода введением в циркулирующий натрий растворимого геттера происходит следующим образом. На первом этапе очистки идет инфильтрация натрия через пористый слой магния. Происходит насыщение натрия магнием и связывание кислорода. На втором этапе разбавление профильтрованного натрия исходным натрием приводит к увеличению концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  и, соответственно, уменьшению концентрации магния. Магний, взаимодействующий с кислородом, образует оксид, растворимость которого в натрии низка. Ввиду этого в потоке натрия образуется взвесь нерастворенного оксида  $\text{MgO}$ .

### РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНИЯ С КИСЛОРОДОМ В НАТРИИ

Проведены расчеты для подтверждения возможности реализации предлагаемого метода и анализа эффективности магния в роли растворимого геттера со следующими исходными данными (табл. 1).

**Исходные данные для расчета**

Параметр	Обозначение	Размерность	Значение параметра или расчетная зависимость
Исходная концентрация кислорода в натрии	$C(\text{Na}_2\text{O})$	млн. <sup>-1</sup>	20
Концентрация кислорода в очищенном натрии	$C_2$	млн. <sup>-1</sup>	2
Плотность натрия	$\rho$		$1015 - 0.237 \cdot T$
Площадь поверхности геттерного материала	$S$	м <sup>2</sup>	0,142
Стехиометрическое отношение кислорода к магнию в образующемся оксиде	$q$		0,667
Коэффициент массоотдачи	$\beta$	м/с	$1 \cdot 10^{-5}$
Примечание. $T$ – температура, К			

Концентрации кислорода и магния после разбавления определяются по формулам

$$C_3(\text{Na}_2\text{O}) = C_1 \cdot G_2 / (G_1 + G_2), \quad (13)$$

$$C_3(\text{Mg}) = C_{\text{Mg}} G_1 / (G_1 + G_2). \quad (14)$$

Функция плотности распределения частиц по массам после разбавления

$$f_3(m) = f_1(m) / (G_1 + G_2). \quad (15)$$

Расчеты проводились для диапазона температур процесса коагуляции 200 – 500 °С [10]. На рисунке 1 отображено поведение концентрации оксида натрия при различных температурах в течение 2 с. Через 1.2 с после начала очистки профильтрованный натрий разбавляется исходным натрием, что наглядно отображено на рисунке.

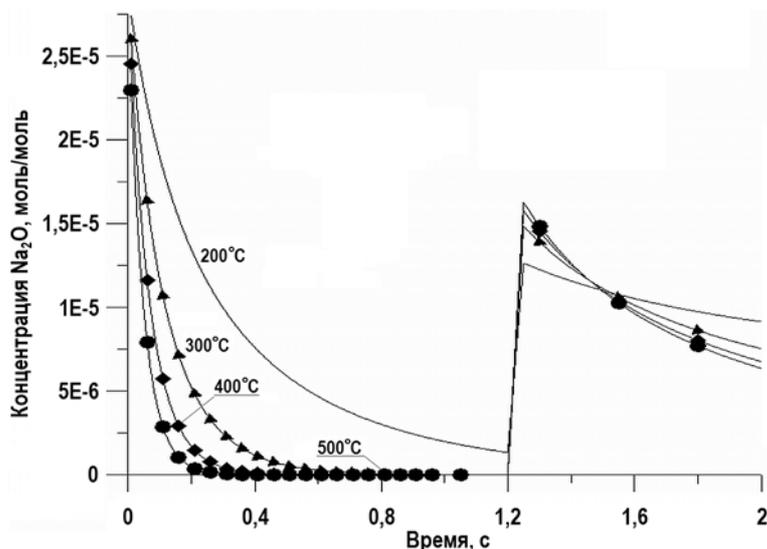


Рис. 1. Изменение концентрации оксида натрия при различных температурах

Анализ рисунка позволяет сделать следующие выводы:

- при увеличении температуры теплоносителя время полного взаимодействия Na<sub>2</sub>O с растворимым геттером уменьшается;
- при температуре 200 °C Na<sub>2</sub>O не успевает полностью провзаимодействовать с Mg до разбавления исходным натрием, при 500 °C Na<sub>2</sub>O полностью провзаимодей-

ствует с Mg примерно за 0.4 с.

Изменение концентраций магния за это же время показано на рис. 2.

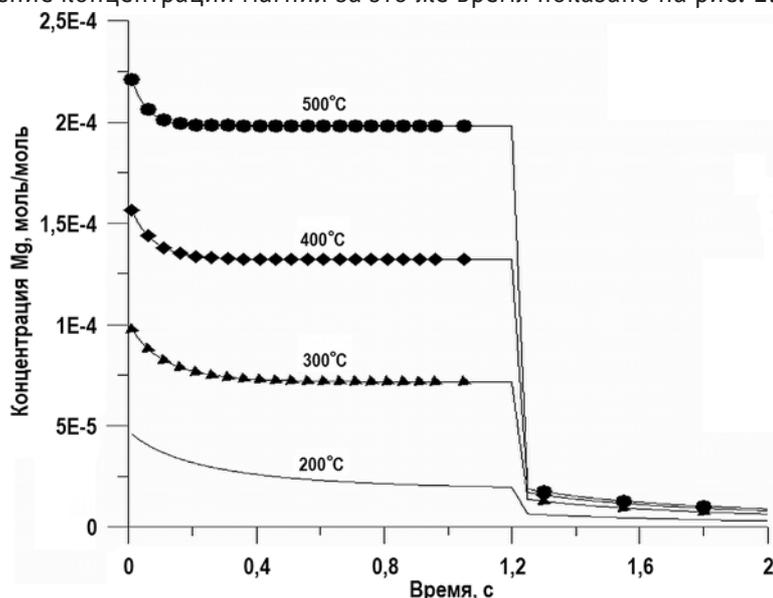


Рис. 2. Изменение концентрации магния при различных температурах

Из рисунков 1, 2 видно, что уменьшение концентрации растворимого геттера прекращается сразу же, как только концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  становится равной нулю. Растворение геттера продолжается пока геттер взаимодействует с  $\text{Na}_2\text{O}$  (кислородом). Достигнув минимального значения, концентрация геттера остается неизменной. Разбавление профильтрованного натрия исходным натрием приводит к резкому увеличению концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  и, соответственно, уменьшению концентрации геттера.

Растворимый геттер, взаимодействующий с кислородом, образует оксид, растворимость которого в натрии ниже, чем растворимость самого геттера. Ввиду этого в потоке натрия образуется взвесь нерастворенного оксида геттера. Количество взвеси можно оценить на рис. 3.

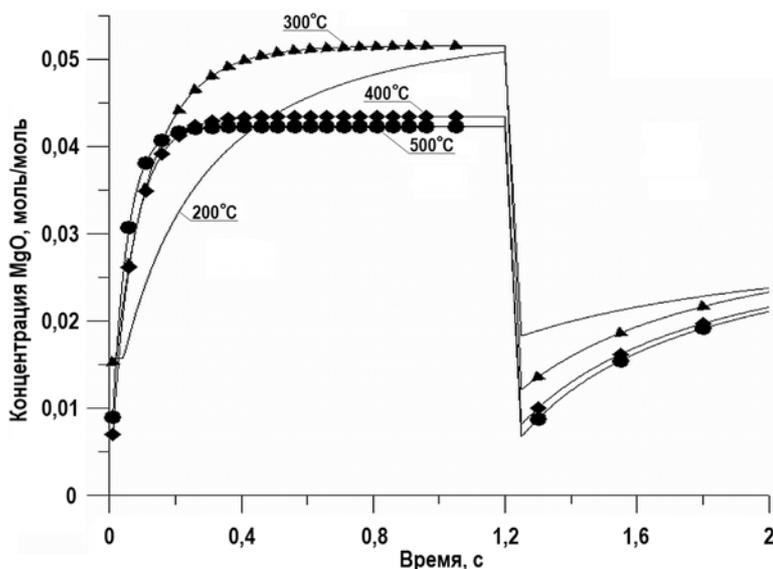


Рис. 3. Изменение концентрации оксида магния (взвеси) при различных температурах

Рисунок 3 показывает, что с увеличением температуры время окончания образования взвеси уменьшается. Образование MgO для температуры 200°C во время 0.4 с еще происходит, а для 500°C – уже нет. При окончании образования взвеси дальнейшее изменение дисперсного состава системы будет зависеть только от параметров коагуляции. Разбавление исходным натрием приведет к резкому уменьшению концентрации взвеси и к последующему плавному временному увеличению соответствующей концентрации.

Кривые плотностей распределения масс взвеси по размерам частиц при температуре теплоносителя 200°C, составляющих основную массу взвеси, показаны на рис. 4 при соответствующем времени коагуляции, равном 5, 10 и 15 с.

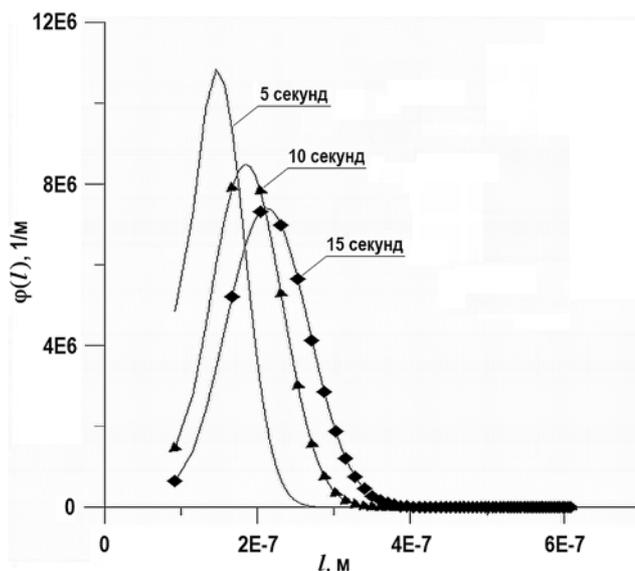


Рис. 4. Плотности распределения масс взвеси по размерам частиц при различных временах коагуляции

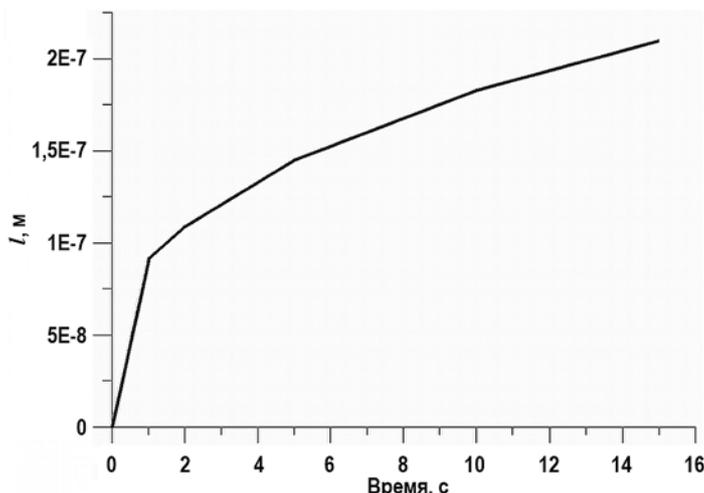


Рис. 5. Зависимость среднего размера ансамбля частиц взвеси от времени

На рисунке 5 отображена зависимость среднего размера ансамбля частиц от времени, которые вносят основной вклад в массоперенос при температуре теплоносителя 200°C (в процессе коагуляции размер частиц увеличивается). Средний размер частиц MgO в процессе коагуляции при температуре 200°C и времени 2 с равен примерно  $1.09 \cdot 10^{-7}$  м, а за 15 с –  $2.09 \cdot 10^{-7}$  м (см. рис. 5).

## ВЫВОДЫ

Представленная математическая модель описывает процесс очистки натрия от кислорода растворимым геттером, включающий в себя этапы растворения магния в натрии и разбавление полученного раствора исходным натрием и учитывающий

- химическое взаимодействие магния с оксидом натрия;
- изменение концентрации основных компонентов этой системы;
- образование и коагуляцию частиц продуктов реакции.

Анализ расчетов показал, что эффективная очистка натрия от кислорода достигается при условии наличия фильтра, способного уловить частицы размером  $\sim 1 \cdot 10^{-7}$  м.

В дальнейших исследованиях следует рассмотреть другие геттерные материалы, а также оценить возможность их использования в устройстве очистки натрия от кислорода.

## Литература

1. Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. – М.: Атомиздат. – 1967. – 441 с.
2. Сорокин А.П., Труфанов А.А. Очистка натрия АЭС с реакторами на быстрых нейтронах. // ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2017. – Вып. 3. – С. 142-162.
3. Козлов Ф.А., Коновалов М.А., Сорокин А.П. Очистка геттерами жидкометаллических систем с натриевым теплоносителем от кислорода. // Теплоэнергетика. – 2016. – № 5. – С. 63-69. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040363616050040>.
4. Кузина Ю.А., Сорокин А.П. Теплофизика щелочных жидких металлов. Часть 2: Физхимия, технология и инновационные приложения (ретроспективно-перспективный взгляд). // ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2019. – Вып. 3. – С. 3-20. DOI: <https://doi.org/10.55176/2414-1038-2019-3-233-251>.
5. Кузина Ю.А., Алексеев В.В., Сорокин А.П., Воронин И.А., Коновалов М.А., Зыкова Р.О. Исследование геттерной очистки натрия от кислорода. // ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2020. – Вып. 3. – С. 110-116. DOI: <https://doi.org/10.55176/2414-1038-2020-3-110-116>.
6. Алексеев В.В., Ковалев Ю.П., Калякин С.Г., Козлов Ф.А., Кумаев В.Я., Кондратьев А.С., Матюхин В.В., Пирогов Э.П., Сергеев Г.П., Сорокин А.П., Торбенкова И.Ю. Системы очистки натриевого теплоносителя АЭС с реактором БН-1200. // Теплоэнергетика. – 2013. – № 5. – С. 9-20. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040363613050019>.
7. Соловьев В.А., Белозеров В.И., Орлова Е.А., Алексеев В.В. Исследования процессов коррозии в жидких металлах. – М.: НИЯУ МИФИ. – 2014. – 336 с.
8. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. – М.: Атомиздат. – 1970. – 295 с.
9. Козлов Ф.А., Загорулько Ю.И., Богданович Н.Г. и др. Растворимость индивидуальных веществ в натрии. Препринт ФЭИ-510. – Обнинск: Физико-энергетический институт. – 1974. – 98 с.
10. Зыкова Р.О., Алексеев В.В., Сутягин И.А. Оценка эффективности растворимых геттеров для очистки натрия от кислорода. / Тезисы IV Международной (XVII региональной) научной конференции «Техногенные системы и экологический риск». – Обнинск: ИАТЭ НИЯУ МИФИ. – 2021. – С. 50-51.

Поступила в редакцию 22.01.2022 г.

## Авторы

Сулягина Руслана Олеговна, инженер 2 категории

E-mail: [rozykova@ippe.ru](mailto:rozykova@ippe.ru)

Алексеев Виктор Васильевич, главный научный сотрудник, д-р техн. наук

E-mail: [alexeev@ippe.ru](mailto:alexeev@ippe.ru)

Сулягин Иван Алексеевич, инженер-исследователь

E-mail: [iasutiagin@ippe.ru](mailto:iasutiagin@ippe.ru)

## **SIMULATING SODIUM PURIFICATION FROM OXYGEN BY A SOLUBLE GETTER**

Sutyagina R.O., Alekseev V.V., Sutyagin I.A.

IPPE JSC

1 Bondarenko Sq., 249033 Obninsk, Kaluga Reg., Russia

### ABSTRACT

The impurities presented in the liquid metal coolant cause effects that complicate the operation of a nuclear power facility. For example, with an increase of dissolved oxygen in a liquid metal coolant, an increase in the corrosion rate of steels is observed. For modern fast reactors, the task is to create sodium purification systems integrated in the reactor vessel. Getter purification systems have certain attractiveness, especially systems with soluble getters, which have the ability of low-temperature purification of sodium. This article presents the results of modeling the purification of sodium from oxygen by soluble getters. Magnesium is considered as an example of a soluble getter which has the ability of active chemical-physical interaction with sodium oxide to form a solid getter oxide. Next, the formed solid getter oxides are removed by subsequent filtration. To determine the effectiveness of magnesium, a mathematical model of the process of sodium purification from oxygen was developed. The presented mathematical model describes the process of purification of sodium from oxygen by a soluble getter, including the stages of magnesium dissolution in sodium and dilution of the resulting solution with initial sodium. The model concerned also includes: chemical interaction of magnesium with sodium oxide; change of the main system components concentration; formation and coagulation of reaction products. While studying magnesium as a soluble getter, it was found that effective purification of sodium from oxygen is achieved if there is a filter capable of capturing particles with a size of  $\sim 1 \cdot 10^{-7}$  m. In further studies, it is necessary to consider other materials for use as soluble getters, to evaluate the possibility of their use in the device for purification of sodium from oxygen.

**Key words:** sodium, fast reactor, soluble getter, magnesium, purification, concentration, liquid metal coolant, reaction constant, Gibbs thermodynamic potential, saturation concentration.

### REFERENCES

1. Nikitin V.I. *Physico-Chemical Phenomena under the Influence of Liquid Metals on Solid*. Moscow. Atomizdat Publ., 1967, 441 p. (in Russian).
2. Sorokin A.P., Trufanov A.A. Purification of Sodium NPP with Fast Neutron Reactors. *VANT. Ser. Yaderno-Reaktornye Konstanty*. 2017, iss. 3, pp. 142-162 (in Russian).
3. Kozlov F.A., Konovalov M.A., Sorokin A.P. Purification of Liquid Metal Systems with Sodium Coolant from Oxygen by Getters. *Teploenergetika*. 2016, no. 5, pp. 63-69; DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040363616050040> (in Russian).
4. Kuzina Yu.A., Sorokin A.P. Thermophysics of Alkali Liquid Metals. Part 2: Physical Chemistry, Technology and Innovative Applications (Retrospective-Perspective View). *VANT. Ser. Yaderno-Reaktornye Konstanty*. 2019, iss. 3, pp. 3-20; DOI: <https://doi.org/10.55176/2414-1038-2019-3-233-251> (in Russian).
5. Kuzina Yu.A., Alekseev V.V., Sorokin A.P., Voronin I.A., Konovalov M.A., Zykova R.O. Investigation of Getter Purification of Sodium From Oxygen. *VANT. Ser. Yaderno-Reaktornye Konstanty*. 2020, iss. 3, pp. 110-116; DOI: <https://doi.org/10.55176/2414-1038-2020-3-110-116> (in Russian).

6. Alekseev V.V., Kovalev Yu.P., Kalyakin S.G., Kozlov F.A., Kumaev V.Ya., Kondrat'ev A.S., Matyukhin V.V., Sergeev G.P., Sorokin A.P., Torbenkova I.Yu. Treatment Systems for Sodium Coolant at NPPs with BN-1200 Reactor. *Teploenergetika*. 2013, no. 5, pp. 9-20; DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040363613050019> (in Russian).

7. Soloviev V.A., Belozerov V.I., Orlova E.A., Alekseev V.V. *Studies of Corrosion Processes in Liquid Metals*. Moscow. MEFHI Publ., 2014, 336 p. (in Russian).

8. Subbotin V.I., Ivanovsky M.N., Arnoldov M.N. *Physico-Chemical Bases for the Use of Liquid Metal Coolants*. Moscow. Atomizdat Publ., 1970, 295 p. (in Russian).

9. Kozlov F.A., Zagorulko Yu.I., Bogdanovich N.G. *Solubility of Individual Substances in Sodium*: IPPE Preprint-510. Obninsk. FEI Publ., 1974, 98 p. (in Russian).

10. Zykova R.O., Alekseev V.V., Sutyagin I.A. Evaluation of the Effectiveness of Soluble Getters for the Purification of Sodium from Oxygen. *Proc. of the IV International (XVII Regional) Scientific Conference «Technogenic Systems and Ecological Risk»*. Obninsk. IATE NIYaU MIFI Publ., 2021, pp. 50-51 (in Russian).

#### Authors

Sutyagina Ruslana Okegovna, 2-nd Category Engineer

E-mail: [rozykova@ippe.ru](mailto:rozykova@ippe.ru)

Alekseev Viktor Vasilievich, Chief Researcher, Dr. Sci. (Engineering)

E-mail: [alexeev@ippe.ru](mailto:alexeev@ippe.ru)

Sutyagin Ivan Alekseevich, Engineer Researcher

E-mail: [iasutiagin@ippe.ru](mailto:iasutiagin@ippe.ru)