

# РАСЧЕТНОЕ ОБОСНОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРИМЕСЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДЫ С НАТРИЕМ

Алексеев В.В., Борисов В.В., Камаев А.А., Ганичев Н.С.

АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»,  
249033 Калужская обл., г. Обнинск, пл. Бондаренко, 1



Представлены результаты расчетно-теоретического исследования гетерогенной системы натрий-кислород-водород в натриевом теплоносителе при поступлении воды. Принимается, что концентрации компонентов в образующейся неравновесной системе перераспределяются в соответствии с законом действующих масс. Разработана методика расчета компонентного состава продуктов реакции при взаимодействии воды с натрием. Рассмотрен массоперенос продуктов реакции воды с натрием в натрии применительно к парогенератору натрий-вода. Получены данные по распределению концентраций компонентов реакции натрий-вода в натрии при разбавлении раствора. Подтверждена возможность проведения исследований пространственного распределения компонентов реакции натрий-вода в межтрубном пространстве парогенератора на изотермических моделях. Предложена модель растворения пузырьков водорода в натрии. Рассчитано изменение концентрации компонентов реакции натрий-вода в натрии по длине парогенератора с учетом образования и растворения пузырьков водорода. Рассмотрено влияние образования взвесей щелочи при взаимодействии воды с натрием на компонентный состав продуктов реакции. Получены значения приращения концентрации кислорода и водорода в натрии в зависимости от величины течи воды в натрий.

**Ключевые слова:** натрий, вода, кислород, пузырьки водорода, растворение, концентрация, компоненты реакции, насыщение, щелочь, температура, равновесная система, парогенератор.

**Для цитирования:** Алексеев В.В., Борисов В.В., Камаев А.А., Ганичев Н.С. Расчетное обоснование компонентного состава примесей при взаимодействии воды с натрием. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2024. – № 2. – С. 112–126. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2024.2.10>

## ВВЕДЕНИЕ

Безопасная эксплуатация парогенераторов (ПГ) натрий-вода обеспечивается системой обнаружения течей воды в натрий, которые возникают при разгерметизации стенок теплообменной поверхности. Исследование массопереноса продуктов реакции натрий-вода позволяет понимать и правильно интерпретировать показания приборов контроля кислорода и водорода в натрии, оптимизировать размещение первичных преобразователей (ПП) датчиков в объеме ПГ.

На изменение компонентного состава системы «натрий-кислород-водород» при взаимодействии примесей в натрии и при разбавлении системы по мере удаления от места течи, в том числе на выходе из ПГ, где находятся средства измерения, существенно влияют температурные и временные факторы.

Важной задачей в этом случае является определение компонентного состава системы «натрий-кислород-водород» в потоке натрия при поступлении воды, которая решается расчетно-теоретическим способом.

Рассчитано изменение равновесного состава системы «натрий-кислород-водород» при изменении температуры натрия и концентрации поступившей воды в ходе ее разбавления в потоке натрия. Выполнены оценки времени растворения пузырьков водорода при течении натрия в межтрубном пространстве ПГ Н-532.

Образование взвешенной фазы щелочи при взаимодействии воды с натрием приводит к изменению значений равновесных концентраций продуктов взаимодействия, получаемых при баланском учете всей массы поданной воды. Рассчитан компонентный состав продуктов реакции натрий-вода в натрии с учетом образования взвесей щелочи.

## ИСХОДНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ НАТРИЙ-КИСЛОРОД-ВОДОРОД В НАТРИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДЫ С НАТРИЕМ

Система  $\text{Na} - \text{O} - \text{H}$  подробно описана в [1, 2]. При постоянном давлении в этой системе максимально возможно одновременное существование трех конденсированных фаз. При температуре выше 623 К в системе наблюдаются жидкие растворы  $L_1$  (жидкий натрий с примесями, моль) и  $L_2$  (жидкая щелочь с примесями, моль), а также осадок оксида натрия, который исчезает при нагреве системы выше 850 К. В систему могут входить пять основных компонентов:  $\text{Na}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{H}_2$ .

В общей сложности в системе  $\text{Na} - \text{O} - \text{H}$  образуются следующие конденсированные фазы:  $L_1$ ,  $L_2$ , твердые растворы  $\alpha L_2$  и  $\beta L_2$  на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций щелочи, а также твердые осадки оксида и гидрида натрия.

На основании анализа процессов в системе  $\text{Na} - \text{O} - \text{H}$  была построена диаграмма натрий-вода [3]. При взаимодействии воды с натрием основу системы  $\text{Na} - \text{O} - \text{H}$  помимо натрия составляют компоненты реакции натрий-вода. В системе протекают следующие реакции:



В первую очередь, образуются  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2$  в соответствии с реакцией (1), а затем эти компоненты взаимодействуют с натрием, реакции (2) и (3). Возможны случаи, когда обра-

зующийся в реакции (1) водород успевает лишь частично взаимодействовать с натрием, а его оставшаяся часть выносится в газовую фазу (например, защитный газ).

Установившееся распределение концентраций образовавшихся компонентов указанных реакций в натрии отвечает равновесному состоянию реакции (2). В реальных системах концентрации трех компонентов, а именно,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{NaH}$ , существенно малы по сравнению с концентрацией самого натрия, который в данном случае может рассматриваться в качестве идеального растворителя. В общем виде подход к решению задачи о равновесном распределении щелочи, оксида натрия и гидрида натрия в натрии при их произвольном начальном распределении описывается в [4].

Вследствие протекания реакции (2) концентрации компонентов в образующейся неравновесной системе перераспределяются в соответствии с законом действующих масс:

$$K = C_2 \times C_3 / C_1, \quad (4)$$

где  $K$  – константа равновесия;  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  – соответственно равновесные концентрации щелочи, оксида натрия и гидрида натрия, выраженные в мольных долях.

При использовании весовых значений концентраций компонентов, например,  $\text{млн}^{-1}$ , выражение (4) записывается в виде

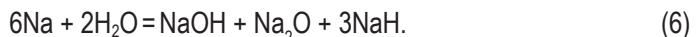
$$K = k \times 10^{-6} \times C_2 \times C_3 / C_1, \quad (5)$$

где  $k = \mu_4 \cdot \mu_1 / \mu_2 \cdot \mu_3$ ;  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$ ,  $\mu_4$  – молекулярные массы щелочи, оксида натрия, гидрида натрия и натрия.

Получено значение  $k = 0,618$ . Зависимость для расчета константы  $K$  приводится в работе [3].

В нашем рассмотрении учитывается, что все компоненты реакции (2) находятся в натрии в растворенном состоянии. Условия, когда в ходе реакции взаимодействия выпадает нерастворимый осадок, соответствуют относительно низким температурам и высокой концентрации воды в натрии. В этом случае вводятся необходимые ограничения по росту равновесных концентраций. Максимально достижимыми являются концентрации насыщения данной примеси в натрии.

Для случая, когда весь образующийся водород взаимодействует с окружающим натрием, стехиометрическое уравнение для установления материального баланса между исходными реагентами и компонентами результирующей реакции в образующейся неравновесной системе имеет вид



Это уравнение позволяет связать концентрацию воды в натрии с начальной неравновесной концентрацией образующихся компонентов реакции, которая является условной и служит для последующего вычисления равновесных концентраций компонентов. Описание метода указанного расчета было представлено в [5].

Обозначая концентрацию воды в натрии  $C_v$ , получим с учетом стехиометрии (6) значения для исходных неравновесных концентраций щелочи  $C_{\text{щ}} = C_v \cdot 40/36$ , оксида натрия  $C_o = C_v \cdot 62/36$ , гидрида натрия  $C_g = C_v \cdot 72/36$ .

Равновесные концентрации компонентов записываются следующим образом:

$$C_1 = C_{\text{щ}} + x, \quad (7)$$

$$C_2 = C_o - x \frac{62}{40}, \quad (8)$$

$$C_3 = C_1 - x \frac{24}{40}, \quad (9)$$

где  $x$  – изменение концентрации щелочи в ходе реакции (2).

Значения равновесных концентраций компонентов реакции воды с натрием в натрии  $C_1, C_2, C_3$  получаются из совместного решения уравнений (5), (7), (8), (9).

## РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ НАТРИЙ-КИСЛОРОД-ВОДОРОД В НАТРИИ

Результаты расчетов равновесных концентраций  $C_1, C_2, C_3$  при различных температурах натрия в диапазоне концентраций воды в натрии от бесконечно малых до несколько тысяч  $\text{млн}^{-1}$  соответствуют известным экспериментальным данным. Насыщение натрия по гидриду натрия при  $400^\circ\text{C}$  начинается с концентрации  $\sim 1600 \text{ млн}^{-1}$  воды в натрии, а при  $300^\circ\text{C}$  – с концентрации  $\sim 220 \text{ млн}^{-1}$  воды в натрии. По оксиду натрия и щелочи насыщение при  $300^\circ\text{C}$  достигается при 360 и  $420 \text{ млн}^{-1}$ , соответственно. Экспериментальные данные по растворимости щелочи в натрии отличаются в несколько раз [6]: при  $300^\circ\text{C}$  от 860 до  $2600 \text{ млн}^{-1}$ . По результатам расчета эта величина составляет  $640 \text{ млн}^{-1}$ .

На рисунках 1, 2 даны зависимости равновесных концентраций компонентов системы натрий-кислород-водород от концентрации воды в натрии при температуре  $300$  и  $500^\circ\text{C}$  соответственно. Как следует из этих рисунков, при малых концентрациях воды в натрии температура натрия практически не влияет на распределение компонентов реакции. Влияние температуры начинает заметно проявляться при концентрации воды в натрии более  $100 \text{ млн}^{-1}$ . С увеличением концентрации воды в натрии при температуре  $500^\circ\text{C}$  преобладающими компонентами являются щелочь и гидрид натрия.

Для значений равновесной концентрации щелочи характерно то, что при малой концентрации воды в натрии ее величина ниже концентрации других компонентов, а при увеличении концентрации воды концентрация щелочи превосходит концентрации других компонентов как при  $300^\circ\text{C}$ , так и при  $500^\circ\text{C}$ .

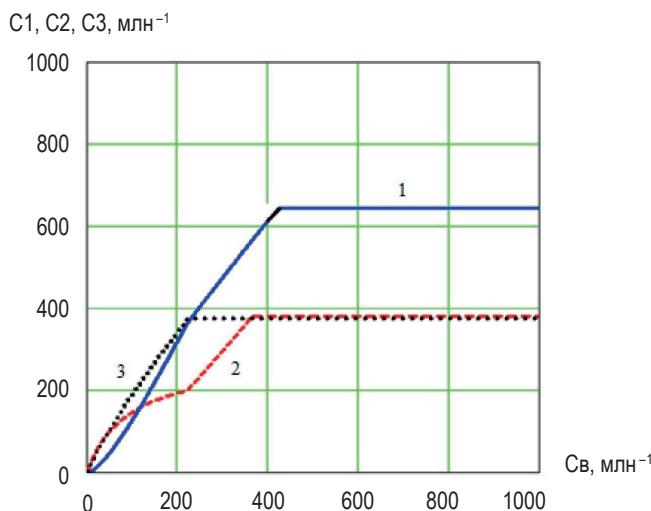


Рис. 1. Зависимости равновесных концентраций компонентов системы натрий-кислород-водород от концентрации воды в натрии при температуре  $300^\circ\text{C}$ : 1 – щелочь; 2 – оксид натрия; 3 – гидрид натрия

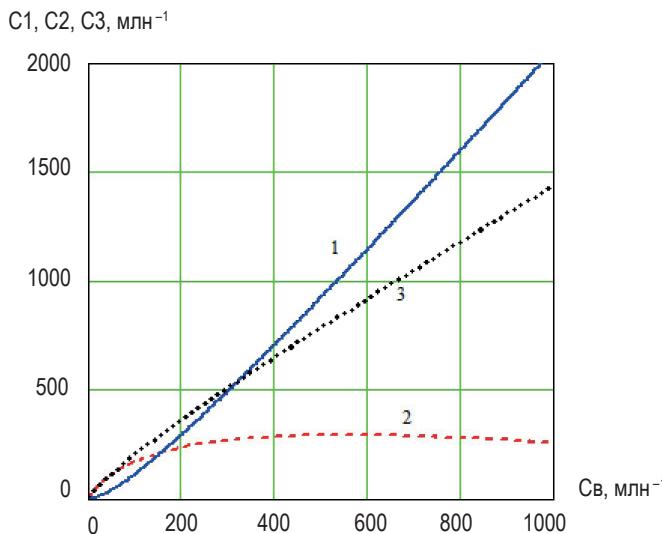


Рис. 2. Зависимости равновесных концентраций компонентов системы натрий-кислород-водород от концентрации воды в натрии при температуре 500°C: 1 – щелочь; 2 – оксид натрия; 3 – гидрид натрия

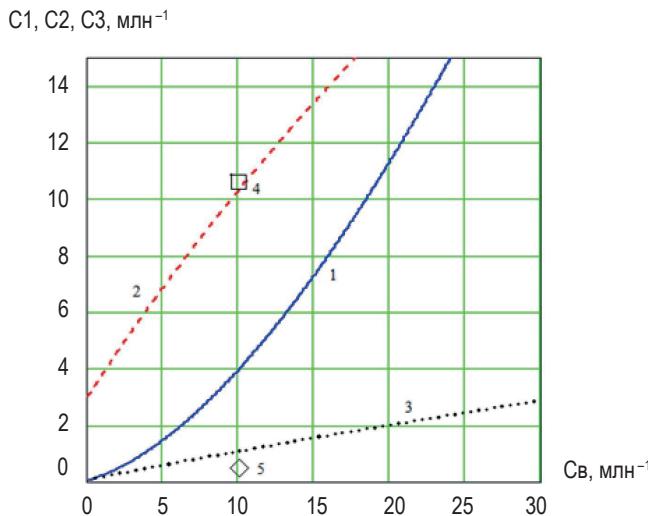


Рис. 3. Сравнение результатов расчета равновесных концентраций компонентов системы натрий-кислород-водород при температуре 400°C с экспериментальными данными по измерению концентрации кислорода (4) и водорода (5) в натрии: 1 – щелочь; 2 – кислород; 3 – водород

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными, полученными на стенде «Протва-2», приведено на рис. 3. Эксперимент проводился при температуре натрия в зоне реакции воды с натрием равной, 400°C. Концентрации кислорода и водорода в натрии измерялись электрохимическими датчиками ИКН (измеритель кислорода в натрии) и ИВН (измеритель водорода в натрии), температура которых поддерживалась равной 400 и 480°C соответственно. Концентрация кислорода и водорода в натрии до поступления воды оценивалась как 3 и 0,05 млн<sup>-1</sup> соответственно. Приращение концентрации кислорода в зоне размещения ИКН составляло ~7,6 млн<sup>-1</sup>.

Приращение концентрации водорода в ИВН составляло  $\sim 0,18 \text{ млн}^{-1}$ . В рассматриваемом примере имеет место качественное соответствие расчета экспериментальным данным. По нашим оценкам, расхождения в результатах экспериментального и расчетного содержания водорода в натрии превышают погрешности экспериментальных и расчетных значений, относительная погрешность измерений не более 15%. Концентрация водорода в натрии ниже расчетной, поскольку в ходе эксперимента при взаимодействии воды с натрием происходил частичный вынос водорода в защитный газ.

## РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИИ НАТРИЙ-ВОДА ПО ДЛИНЕ ТРУБНОГО ПУЧКА

Выполнены расчеты изменения концентраций компонентов реакции натрий-вода по высоте трубного пучка для изотермического и неизотермического режимов работы ПГ. В качестве исходных данных приняты параметры парогенератора Н-532. Высота трубного пучка – 21 м; скорость движения натрия – 1,4 м/с.

Учитывалось влияние перемешивания по высоте трубного пучка при разбавлении от 100  $\text{млн}^{-1}$  воды на входе до 1  $\text{млн}^{-1}$  воды на выходе (образование газообразного водорода не учитывается).

Для неизотермического режима заданы температуры натрия на входе в пучок – 527°C; на выходе из пучка – 350°C. Для изотермического режима температура натрия в межтрубном пространстве принята равной 400°C.

В результате расчета получены зависимости концентраций компонентов реакции натрий-вода по длине трубного пучка. Зависимости представлены на рис. 4, 5.

В результате расчета концентрации компонентов реакции натрий-вода по длине трубного пучка для неизотермического режима с разбавлением (1:100, 527–350°C) получены аналогичные данные, как для изотермического режима с разбавлением, представленные на рис. 4. Из этого следует, что режим работы ПГ незначительно влияет на распределение концентраций компонентов реакции натрий-вода по длине трубного пучка при их разбавлении в потоке теплоносителя.

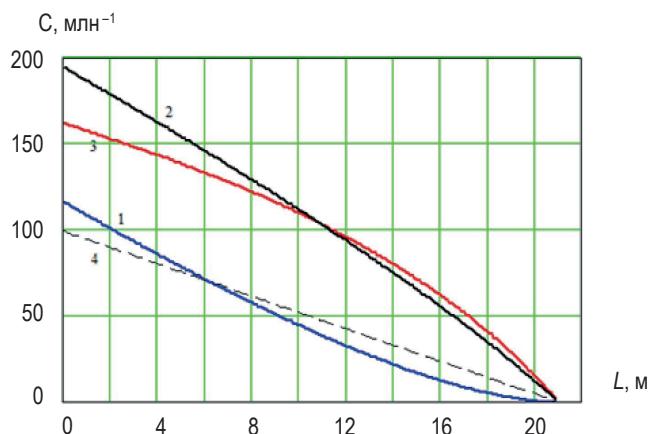


Рис. 4. Концентрация компонентов реакции натрий-вода по длине трубного пучка. Изотермический режим с разбавлением (1:100), 400°C: 1 – щелочь; 2 – гидрид натрия; 3 – оксид натрия; 4 – вода

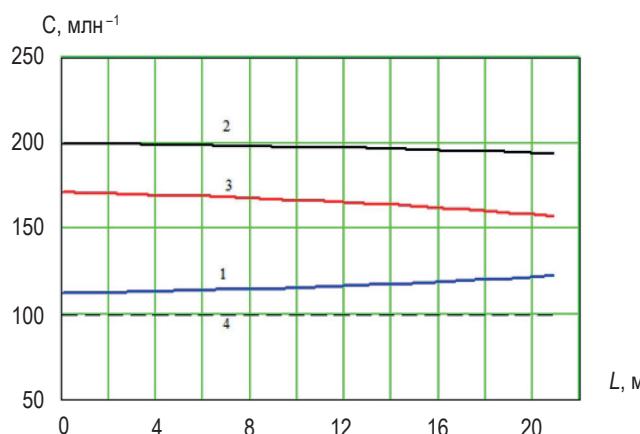


Рис. 5. Концентрация компонентов реакции натрий-вода по длине трубного пучка. Неизотермический режим без разбавления ( $C_0^B = 100$ ) 527–350°C: 1 – щелочь; 2 – гидрид натрия; 3 – оксид натрия; 4 – вода

При отсутствии разбавления имеет место незначительное изменение концентраций компонентов реакции натрий-вода по длине трубного пучка (рис. 5).

В расчетах массопереноса компонентов реакции натрий-вода в натрии в объеме межтрубного пространства неизотермического трубного пучка ПГ необходимо учитывать взаимодействие всех компонентов гетерогенной системы, включая газообразный водород.

Количество воды, идущее на образование водорода при течи воды в натрий, определяется по формуле

$$G_{\text{вн}} = \varphi G_{\text{в}}, \quad (10)$$

где  $G_{\text{в}}$  – общее количество поступающей воды, кг;  $\varphi$  – коэффициент, характеризующий долю воды, идущую на образование водорода.

Концентрация воды в натрии после выделения водорода

$$C = C_{\text{в}} - C_{\text{вн}}\varphi = C_{\text{в}}(1 - \varphi). \quad (11)$$

Исходя из стехиометрии процесса взаимодействия этого количества воды с натрием (6) получим условные значения для исходной концентрации щелочи  $C_{\text{щ}} = C \cdot 40/36$ , для исходной концентрации оксида натрия  $C_{\text{о}} = C \cdot 62/36$ , для исходной концентрации гидрида натрия  $C_{\text{г}} = C \cdot 72/36$ .

С учетом наличия растворенных кислорода, водорода и щелочи в исходном натрии, а также дополнительного количества оксида и гидрида натрия, поступающих в натрий при его взаимодействии с той долей воды, которая идет на образование газообразного водорода, равновесные концентрации компонентов реакции (уравнения (7) – (9)) записываются следующим образом:

концентрация щелочи

$$C_1 = C_{\text{щ}} + x + \Delta C_{\text{щ}}; \quad (12)$$

концентрация оксида натрия

$$C_2 = C_{\text{о}} - x \cdot 62/40 + C \cdot 62/18 + \Delta C_{\text{о}}; \quad (13)$$

концентрация гидрида натрия

$$C_3 = C_{\text{г}} - x \cdot 24/40 + \Delta C_{\text{г}} + \Delta C_{\text{н}}; \quad (14)$$

где  $\Delta C_{\text{щ}}$ ,  $\Delta C_{\text{о}}$ ,  $\Delta C_{\text{г}}$  – концентрации щелочи, оксида и гидрида натрия в исходном натрии;  $\Delta C_{\text{н}}$  – дополнительное количество гидрида натрия, поступающее в натрий за счет взаимодействия образовавшегося водорода с натрием в ходе реакции (3).

В зависимости от условий протекания процесса взаимодействия воды с натрием величина дополнительного количества гидрида натрия может изменяться в широких пределах:

$$\Delta C_h = 0 \div (\varphi / (1 - \varphi)) \cdot C \cdot 48 / 18. \quad (15)$$

Здесь учитывается, что образовавшийся газообразный водород может взаимодействовать с окружающим натрием. Верхний предел в правой части уравнения (15) соответствует взаимодействию всего образовавшегося водорода с окружающим натрием.

Реализуются следующие процессы при взаимодействии воды с натрием:

- образуется перемещающаяся гетерогенная система, включающая в себя раствор компонентов (оксид, гидрид и гидроксид натрия) и диспергированные газовые пузырьки;
- происходит взаимодействие газообразного водорода с натрием, в результате чего изменяется компонентный состав системы  $Na - O - H$ , растворенной в натрии, причем процесс растворения пузырьков является лимитирующим этапом в процессе перераспределения концентрации компонентов реакции натрий-вода;
- применительно к ПГ совокупность указанных процессов протекает в межтрубном пространстве в потоке теплоносителя, что приводит к перераспределению концентраций компонентов, в том числе газа, по ходу течения натрия.

Расчет изменения концентрации гидрида натрия в натрии за счет растворения пузырьков водорода проводится по следующей методике [7]. Количество водорода, переходящее из пузырька в натрий за элемент времени  $d\tau$ , составляет, кг:

$$dm = P \times \mu \times dv / RT, \quad (16)$$

где  $P$  – давление газа, Па;  $\mu$  – молекулярный вес газа, кг/кмоль;  $dv$  – изменение объема пузырька, м<sup>3</sup>;  $R$  – газовая постоянная, дж/(К кмоль);  $T$  – температура, К.

Количество воды, идущее на образование водорода при течи воды в натрий, определяется по формуле, кг  $H_2O$ /кг  $Na$ :

$$G_{водН} = \varphi \cdot G_{вод}, \quad (17)$$

где  $G_{вод}$  – количество поступающей воды, кг  $H_2O$ /кг  $Na$ ;  $\varphi$  – коэффициент.

Общее количество образующегося водорода составляет, кг  $H$ /кг  $Na$ :

$$G_H = \varphi \cdot G_{вод} / 18. \quad (18)$$

Количество образующихся пузырьков водорода диаметром  $d$ :

$$n = \varphi \cdot G_{вод} \cdot RT / (3\pi \cdot P \cdot \mu \cdot d^3), \text{ 1/кг } Na. \quad (19)$$

Увеличение концентрации гидрида в натрии за счет растворения пузырьков водорода составит  $\Delta C = 24dm \cdot n$ , что окончательно можно записать как

$$\Delta C = 8\varphi \cdot G_{вод} \cdot dv / (\pi \cdot d^3), \text{ кг } NaH / \text{кг } Na. \quad (20)$$

Изменение объема пузырька за элемент времени  $d\tau$ :

$$dv = K \cdot S \cdot P \cdot d\tau, \quad (21)$$

где  $K$  – константа скорости растворения водорода в натрии;  $S$  – поверхность растворения.

В работе [8] приведена зависимость для определения  $K$ :

$$\lg K = -3400/T + 2,068, \text{ см}^3 / (\text{м}^2 \text{ с } \text{Па}). \quad (22)$$

Модель также учитывает эффект всплытия пузырьков при их движении с потоком натрия в межтрубном пространстве ПГ.

С учетом данных [9] скорость всплытия пузырьков диаметром менее  $2 \times 10^{-3}$  м рассчитывается по формуле (м/с)

$$w = 1,87 (1/v)^{0.52} (d/2)^{1.28}, \quad (23)$$

где  $v$  – коэффициент кинематической вязкости.

Для более крупных пузырьков, т. е. при  $d > 2 \times 10^{-3}$  м, получено следующее приближение (м/с):

$$w = 0,00027/v^{0.52}. \quad (24)$$

Чтобы учесть влияние всплытия пузырьков на увеличение концентрации гидрида в натрии за счет их всплытия, вводится дополнительный шаг по времени в расчетной программе  $dt2$ , с которым рассчитывается время растворения пузырьков в системе координат, связанной с движущимся пузырьком. Тогда при движении основного потока натрия в межтрубном пространстве трубного пучка по направлению сверху-вниз шаг расчета по времени в системе координат, связанной с потоком жидкости,  $dt$  будет связан с дополнительным шагом  $dt2$  зависимостью

$$dt2 = dt (1 + w/u), \quad (25)$$

где  $u$  – скорость потока теплоносителя относительно стенок канала.

При течении натрия по направлению снизу-вверх шаг расчета  $dt$  будет связан с дополнительным шагом  $dt2$  зависимостью

$$dt2 = dt (1 - w/u). \quad (26)$$

Выполнен расчет состава гетерогенной системы «натрий-кислород-водород» с учетом растворения пузырьков водорода и их всплытия в потоке натрия. Результаты расчета представлены на рис. 6, 7.

В качестве исходных данных приняты используемые выше параметры парогенератора Н-532. Количество воды, идущее на образование водорода при течи воды в натрий, принято равным половине от общего количества поступающей в натрий воды,  $\varphi = 0,5$ . Начальный объем пузырька – 0,5 см<sup>3</sup>, давление водорода в пузырьке – 0,5 МПа.



Рис. 6. Концентрация компонентов реакции натрий-вода по длине трубного пучка с учетом образования и растворения пузырьков водорода в натрии ( $\varphi = 0,5$  и  $P = 0,5$  МПа). Неизотермический режим с разбавлением (1:100), 527 – 350°C: 1 – щелочь; 2 – гидрид натрия (общий); 3 – оксид натрия; 4 – гидрид натрия, образующийся при растворении пузырьков водорода

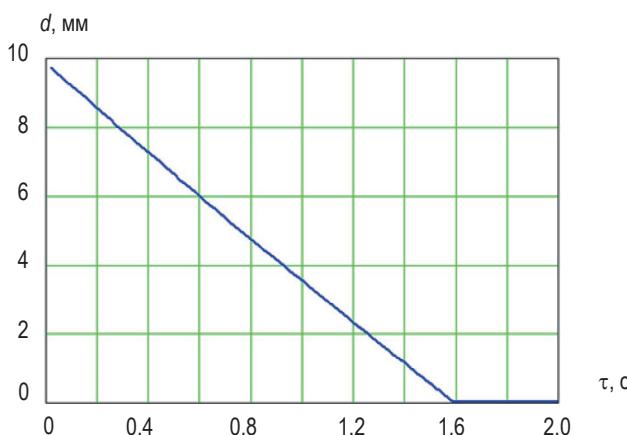


Рис. 7. Зависимость размера пузырька водорода от времени при исходном диаметре 10 мм. Неизотермический режим с разбавлением (1:100) 527–350°C,  $P=0,5$  МПа

В результате образования и растворения пузырьков водорода в натрии меняется форма кривых зависимости концентраций компонентов реакции от расстояния по высоте ПГ, однако их общее расположение существенно не изменяется. Доля гидрида натрия, образующегося в результате растворения пузырьков водорода, для рассматриваемых условий приближается к 30% от его общего содержания в натрии. Для пузырьков размером 10 мм время растворения в рассматриваемых условиях составляет около 1,6 с.

Было также показано, что не наблюдается существенного влияния выделения газообразного водорода в ходе реакции натрия с водой на процесс разбавления компонентов реакции [10].

### ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ВЗВЕШЕННОЙ ФАЗЫ НА КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДЫ С НАТРИЕМ И РАСЧЕТ ПРИРАЩЕНИЯ ИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИ ПОСТУПЛЕНИИ ВОДЫ В НАТРИЙ

Как показывают измерения в экспериментах на стендах, при взаимодействии воды с натрием не наблюдается баланса по количеству поданной воды и изменением измеренных концентраций кислорода и водорода в натрии. Количество растворенных в натрии примесей существенно ниже расчетных значений. Наиболее вероятной причиной такого расхождения является эффект образования взвешенной фазы щелочи в натрии в зоне реакции, где ее концентрация достигает существенного пересыщения. Результаты исследования этого процесса приведены в работе [10]. Практический интерес представляют данные о концентрации образующейся взвеси щелочи, какой процент поступающей воды расходуется на образование взвеси.

Результаты расчетов по определению концентрации образующейся взвешенной фазы в экспериментах на модели трубного пучка показали, что при взаимодействии воды с натрием концентрация взвешенной фазы щелочи на выходе из зоны реакции при использовании в оценке показаний четырех датчиков кислорода составляет от 1480 до 2140  $\text{млн}^{-1}$ . При этом процент воды, идущей на образование взвеси щелочи, составляет от 81,2 до 90,8%.

Взвешенная фаза щелочи, образующаяся в ходе реакции воды с натрием, ввиду низкой скорости ее взаимодействия с натрием слабо влияет на изменение концентрации кислорода и водорода в окружающем натрии. Это обстоятельство приводит к изменению результатов расчета равновесных концентраций продуктов взаимодействия воды с натрием, получаемых при баланском учете всей массы поданной воды. Влияние взвесеобразования на компонентный состав продуктов реакции учитывается следующим образом.

Количество воды, идущее на образование взвеси щелочи при течи воды в натрий, определяется по формуле

$$G_{\text{вщ}} = \eta G_{\text{в}}, \quad (27)$$

где  $G_{\text{в}}$  – общее количество поступающей воды, кг;  $\eta$  – коэффициент, характеризующий долю воды, идущую на образование взвеси щелочи.

Концентрация воды в натрии после выделения взвеси щелочи

$$C = C_{\text{в}} - C_{\text{вщ}}\eta = C_{\text{в}}(1 - \eta). \quad (28)$$

Исходя из стехиометрии процесса взаимодействия этого количества воды с натрием получены условные значения для исходной концентрации щелочи  $C_{\text{щ}} = C \cdot 40/36$ , для исходной концентрации оксида натрия  $C_{\text{о}} = C \cdot 62/36$ , для исходной концентрации гидрида натрия  $C_{\text{г}} = C \cdot 2/36$ .

С учетом влияния концентраций примесей в исходном натрии и образования нерасстворенного гидрида натрия равновесные концентрации компонентов реакции (уравнения (7) – (9)) записываются следующим образом:

концентрация щелочи

$$C_1 = C_{\text{щ}} + x + \Delta C_{\text{щ}}, \quad (29)$$

концентрация оксида натрия

$$C_2 = C_{\text{о}} - x \cdot 62/40 + \Delta C_{\text{о}}, \quad (30)$$

концентрация гидрида натрия

$$C_3 = C_{\text{г}} - x \cdot 24/40 + (C \cdot 24/18) (\eta / (1 - \eta)) + \Delta C_{\text{г}} - \Delta C_{\text{h}}, \quad (31)$$

где  $\Delta C_{\text{h}}$  – снижение количества гидрида натрия в натрии за счет выделения образовавшегося водорода в газовую полость.

В зависимости от условий протекания процесса взаимодействия газообразного водорода с натрием величина дополнительного количества гидрида натрия может изменяться в широких пределах:

$$\Delta C_{\text{h}} = 0 \div (C \cdot 24/18) (\eta / (1 - \eta)). \quad (32)$$

Верхний предел дополнительного количества гидрида натрия в правой части уравнения (32) соответствует выходу всего образовавшегося водорода в газовую полость.

В соответствии с представленным теоретическим анализом рассчитаны значения привращений концентраций кислорода и водорода в потоке натрия с расходом 1500 кг/с в зависимости от величины течи при температуре 350°C с учетом того, что 85% воды идет на образование щелочи. Принималось, что весь образующийся газообразный водород взаимодействует с окружающим натрием с образованием гидрида. Результаты расчета приведены на рис. 8. Приняты следующие значения концентраций компонентов реакции в исходном натрии: оксид – 2,0 млн<sup>-1</sup>; гидрид – 0,1 млн<sup>-1</sup>; щелочь – 0,05 млн<sup>-1</sup>. Аналогичные расчеты выполнены для других температур. Полученные данные могут быть использованы для анализа работы системы аварийной защиты парогенераторов натрий-вода.

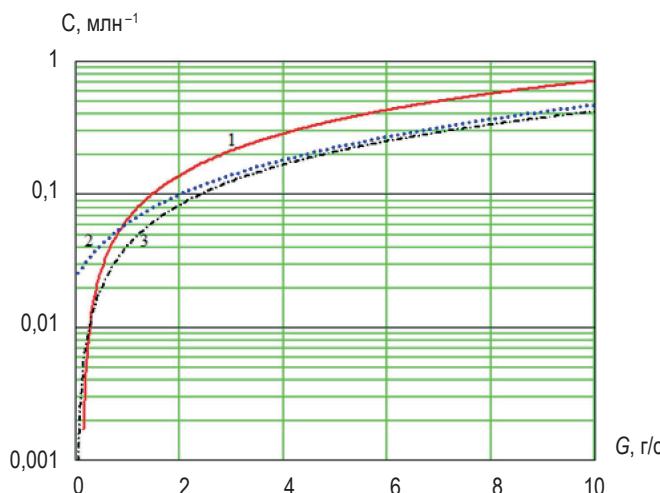


Рис. 8. Приращение концентрации примесей ( $C$ ,  $\text{млн}^{-1}$ ) при течи воды в натрий ( $G$ ,  $\text{г/с}$ ) при расходе натрия  $1500 \text{ кг/с}$  и температуре  $350^\circ\text{C}$ :  
1 – кислород; 2 – щелочь; 3 – водород

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика расчета компонентного состава продуктов реакции воды с натрием в натрии. Принимается, что концентрации компонентов в образующейся неравновесной системе перераспределяются в соответствии с законом действующих масс. Рассчитано изменение равновесного состава системы натрий-кислород-водород при изменении температуры натрия и концентрации поступившей воды в ходе ее разбавления в потоке натрия.

При малых концентрациях воды в натрии температура натрия практически не влияет на распределение компонентов реакции. Влияние температуры начинает заметно проявляться при концентрации воды в натрии более  $100 \text{ млн}^{-1}$ . С увеличением концентрации воды в натрии при температуре  $500^\circ\text{C}$  преобладающими компонентами являются щелочь и гидрид натрия.

Показано, что на распределение концентраций компонентов реакции натрий-вода в натрии по длине трубного пучка, главным образом, влияет разбавление раствора и незначительно – режим работы ПГ (изотермический или неизотермический).

Полученные результаты подтверждают возможность проведения исследований пространственного распределения компонентов реакции натрий-вода в межтрубном пространстве ПГ на изотермических моделях.

Предложена модель растворения пузырьков водорода в потоке натрия и выполнены оценки времени растворения пузырьков водорода при течении натрия в межтрубном пространстве ПГ Н-532. Для пузырька размером 10 мм получено время растворения около 1,6 с.

Выполнен расчет изменения концентрации компонентов реакции натрий-вода в натрии по длине ПГ с учетом образования и растворения пузырьков водорода. Доля гидрида натрия, образующегося в результате растворения пузырьков водорода, для рассматриваемых условий (50% воды идет на образование водорода) приближается к 30% от его общего содержания в натрии.

Рассмотрено влияние образования взвесей щелочи при взаимодействии воды с натрием на расчет компонентного состава продуктов реакции в натрии.

Рассчитаны значения приращений концентраций кислорода и водорода в потоке натрия в зависимости от величины течи воды и температуры натрия. Полученные данные могут быть использованы для проектирования и анализа работы системы аварийной защиты парогенераторов натрий-вода.

### Литература

1. Шихов Б.А. Система  $\text{NaOH} + 2 \text{Na} = \text{Na}_2\text{O} + \text{NaH}$ . // Журнал неорганической химии. – 1967. – Т. 12. – Вып. 4. – С. 545–548.
2. Миткевич Э.М., Шихов Б.А. Изучение системы  $\text{NaOH} + 2 \text{Na} = \text{Na}_2\text{O} + \text{NaH}$ . // Журнал неорганической химии. – 1966. – Т. 11. – Вып. 3. – С. 633–636.
3. Привалов Ю.В. Исследование системы натрий-кислород-водород применительно к технологии натриевого теплоносителя. / Автореферат дисс. канд. техн. наук.– М.: ИВТ АН СССР, 1980. – 22 с.
4. Козлов Ф.А., Волчков Л.Г., Кузнецов Э.К., Матюхин В.В. Жидкокометаллические теплоносители ЯЭУ. Очистка от примесей и их контроль. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 128 с.
5. Алексеев В.В., Борисов В.В., Перевозников С.В. Расчет равновесного состояния системы натрий-кислород-водород. // ВАНТ. Серия: ядерно-реакторные константы. – 2018. – Вып. 4. – С. 167–174. Электронный ресурс: <https://vant.ippe.ru/year2018/4/436-thermal-physics-hydrodynamics/1571-18.html> (дата доступа 15.03.2024).
6. 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.
7. Алексеев В.В., Борисов В.В., Камаев А.А., Ганичев Н.С., Сутягин И.А. Оценки состава гетерогенной системы натрий-кислород-водород. // ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2022. – Вып. 1. – С. 96–105. Электронный ресурс: <https://vant.ippe.ru/year2022/1/materials-thermomechanic/2119-9.html> (дата доступа 15.03.2024).
8. Сергеев Г.П. Состояние экспериментальных исследований в условиях натриевого контура равновесия и кинетики реакций с натрием продуктов его взаимодействия с водой. / Препринт ФЭИ-2742. – Обнинск: Физико-энергетический институт. – 1998. – 22 с.
9. Peebels F, Garber H. Studies on the motion of gas bubbles in liquids. // Chemical Engineering Progress. – 1953. – Vol. 49. – № 2. – PP. 88–97.
10. Алексеев В.В., Борисов В.В., Камаев А.А., Ганичев Н.С., Виценко А.С. Определение количества образующейся взвешенной фазы при взаимодействии воды с натрием. // ВАНТ. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2023. – Вып. 4. – С. 208–217. Электронный ресурс: <https://vant.ippe.ru/year2023/4/thermal-physics-hydrodynamics/2419-17.html> (дата доступа 15.03.2024).

Поступила в редакцию 29.03.2024

### Авторы

Алексеев Виктор Васильевич, главный научный сотрудник, д.т.н.,

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

Борисов Вячеслав Владимирович, главный специалист,

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

Камаев Алексей Альфредович, заместитель директора отделения, к.т.н.,

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

Ганичев Николай Сергеевич, начальник лаборатории,

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

UDC 621.039.524

## Calculation Analysis of the Impurity Contents in the Products of Water with Sodium Interaction

Alekseev V.V., Borisov V.V., Kamaev A.A., Ganichev N.S.

IPPE JSC,  
1 Bondarenko Sq., 249033 Obninsk, Kaluga reg., Russia

### Abstract

A method has been developed for calculating the component composition of the reaction products of water with sodium in sodium. It is accepted that the concentrations of components in the resulting nonequilibrium system are redistributed in accordance with the law of mass action. The change in the equilibrium composition of the sodium-oxygen-hydrogen system is calculated as a result of changes in sodium temperature and the concentration of incoming water during its dilution in the sodium flow.

At low concentrations of water in sodium, the sodium temperature has virtually no effect on the distribution of reaction components. The effect of temperature begins to manifest itself noticeably at a water concentration in sodium of more than 100 ppm. As the concentration of water in sodium increases at a temperature of 500°C, the predominant components are alkali and sodium hydride.

It has been shown that the distribution of concentrations of the components of the sodium-water reaction in sodium along the length of the tube bundle is mainly affected by the dilution of the solution and insignificantly by the operating mode of the steam generator (isothermal or non-isothermal).

The results obtained confirm the possibility of conducting studies of the spatial distribution of components of the sodium-water reaction in the inter-tube space of steam generators using isothermal models.

A model for the dissolution of hydrogen bubbles in a sodium flow is proposed and estimates are made of the dissolution time of hydrogen bubbles during sodium flow in the annulus space of the N-532 steam generator. For a 10 mm bubble, a dissolution time of about 1.6 s was obtained.

A calculation was made of the change in the concentration of the components of the sodium-water reaction in sodium along the length of the steam generator, taking into account the formation and dissolution of hydrogen bubbles. The proportion of sodium hydride formed as a result of the dissolution of hydrogen bubbles, for the conditions under consideration (50% of water goes to the formation of hydrogen), approaches 30% of its total content in sodium.

The influence of the formation of alkali suspensions during the interaction of water with sodium on the calculation of the component composition of reaction products in sodium is considered.

The values of increments in the concentrations of oxygen and hydrogen in the sodium flow are calculated depending on the magnitude of the water leak and the sodium temperature. The data obtained can be used to analyze the operation of the emergency protection system of sodium-water steam generators.

**Keywords:** sodium, water, oxygen, hydrogen bubbles, dissolution, concentration, reaction components, saturation, alkali, temperature, equilibrium system, steam generator.

**For citation:** Alekseev V.V., Borisov V.V., Kamaev A.A., Ganichev N.S. Calculation Analysis of the Impurity Contents in the Products of Water with Sodium Interaction. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2024, no. 2, pp. 112–126; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2024.2.10> (in Russian).

### References

1. Shikhov B.A. System  $\text{NaOH} + 2 \text{Na} = \text{Na}_2\text{O} + \text{NaH}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1967, vol. 12, iss. 4, pp. 545–548 (in Russian).
2. Mitkevich E.M., Shikhov B.A. Study of the system  $\text{NaOH} + 2 \text{Na} = \text{Na}_2\text{O} + \text{NaH}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1966, vol. 11. iss. 3, pp. 633–636 (in Russian).
3. Privalov Yu.V. *Study of the sodium-oxygen-hydrogen system in relation to sodium coolant technology*. Abstract of the Cand. Sci. Diss. Moscow. IVT AN USSR Publ., 1980, 22 p. (in Russian).
4. Kozlov F.A., Volchkov L.G., Kuznetsov E.K., Matyukhin V.V. *Liquid metal coolants for nuclear power plants. Removal of impurities and their control*. Moscow. Energoatomizdat Publ., 1983, 128 p. (in Russian).
5. Alekseev V.V., Borisov V.V., Perevoznikov S.V. Calculation of the equilibrium state of the sodium-oxygen-hydrogen system. *VANT. Ser. Yaderno-Reaktornye Konstanty*. 2018, iss. 4, pp. 167–174. Available at: <https://vant.ippe.ru/year2018/4/436-thermal-physics-hydrodynamics/1571-18.html> (accessed Mar.15, 2024) (in Russian).
6. Kozlov F.A., Zagorulko Yu.I., Bogdanovich N.G. et al. *Solubility of individual substances in sodium*. IPPE Preprint-510. Obninsk. IPPE Publ., 1974, 98 p. (in Russian).
7. Alekseev V.V., Borisov V.V., Kamaev A.A., Ganichev N.S., Sutyagin I.A. Estimates of the composition of the heterogeneous sodium-oxygen-hydrogen system. *VANT. Ser. Yaderno-Reaktornye Konstanty*. 2022, iss. 1, pp. 96–105. Available at: <https://vant.ippe.ru/year2022/1/materials-thermomechanic/2119-9.html> (accessed Mar.15, 2024) (in Russian).
8. Sergeev G.P. *The state of experimental research under conditions of the sodium circuit of equilibrium and the kinetics of reactions with sodium of the products of its interaction with water*. IPPE Preprint-2742. Obninsk. IPPE Publ., 1998, 22 p. (in Russian).
9. Peebles F., Garber H. Studies on the motion of gas bubbles in liquids. *Chemical Engineering Progress*. 1953, vol. 49, no. 2, pp. 88–97.
10. Alekseev V.V., Borisov V.V., Kamaev A.A., Ganichev N.S., Vitsenko A.S. Determination of the amount of suspended phase formed during the interaction of water with sodium. *VANT. Ser. Yaderno-Reaktornye Konstanty*. 2023, iss. 4, pp. 208–217. Available at: <https://vant.ippe.ru/year2023/4/thermal-physics-hydrodynamics/2419-17.html> (accessed Mar.15, 2024) (in Russian).

### Authors

Victor V. Alekseev, Chief Researcher, Dr. Sci. (Engineering),  
E-mail: [alexeev@ippe.ru](mailto:alexeev@ippe.ru)

Vyacheslav V. Borisov, Chief Specialist,  
E-mail: [ezhokhova@ippe.ru](mailto:ezhokhova@ippe.ru)

Alexey A. Kamaev, Deputy director of division, Cand. Sci. (Engineering),  
E-mail: [kamaev@ippe.ru](mailto:kamaev@ippe.ru)

Nikolay S. Ganichev, Head of laboratory,  
E-mail: [nganichev@ippe.ru](mailto:nganichev@ippe.ru)