

液态钠-氢系统化学热力学平衡分析

段日强, 杨献勇, 王 洲

(清华大学 热能工程系, 北京 100084)

摘要: 从化学热力学平衡的角度出发, 分析了液态钠自由面上氢分压与钠中氢浓度的关系, 导出 Sieverts 常数与温度的定量关系, 并以此分析文献中给出的 Sieverts 常数。同时推导出氢在钠中溶解度对温度的依赖关系, 并与实验数据进行了比较。

关键词: 液态钠-氢系统; 化学热力学平衡; Sieverts 常数; 溶解度

中图分类号: O642.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-6931(2000)01-76-05

在快堆电站蒸汽发生器中, 水/水蒸气泄漏可能会对系统造成严重破坏^[1]。快速探测水/水蒸气泄漏是快堆电站安全运行的重要保证。通过测量蒸汽发生器钠中氢含量来诊断水/水蒸气泄漏这一方法(以下简称“氢计”)已广泛应用到快堆电站中。液态钠-氢系统平衡特性是研究水/水蒸气泄漏特性的基础。蒸汽发生器中钠温度随空间位置变化, 因此, 必须了解 Sieverts 常数与温度的关系。

氢在液态钠中有 3 种可能存在形态: 氢分子 H_2 , 氢原子 H , 氢负离子 H^- 。根据 Thompson^[2]模型, H^- 是稳定的, 这意味着液态钠吸附氢时, 氢分子的中间原子键被破坏, 分解成氢原子, 氢原子获得 1 个电子, 形成氢负离子。吸附过程可表示为:



本工作依据该吸附过程对液态钠-氢系统的平衡特性进行热力学分析, 建立氢在钠中的溶解度与温度间的函数关系, 并用文献中的实验数据进行对比检验。

1 氢分压与钠中氢浓度间的关系

设氢气的摩尔化学位为 μ_H , 溶解在液态钠中氢的摩尔化学位为 $\mu_{H,N}$ 。在平衡条件下, 由化学平衡的判据可得:

$$(1/2) d\mu_H = d\mu_{H,N} \quad (2)$$

对于气相

$$d\mu_H = RT d(\ln f_H) \quad (3)$$

收稿日期: 1998-07-28; 修回日期: 1998-10-19

基金项目: 国家“863”高技术研究课题(863-614-107(1))

作者简介: 段日强(1967—), 男, 山西应县人, 工程师, 在读博士生, 工程热物理专业

式中: f_H 为气相中氢气的逸度。

对于液相

$$\begin{aligned} d\mu_H &= (\partial\mu_H/\partial T)_{x_H,p}dT + (\partial\mu_H/\partial x_H)_{p,T}dx_H + (\partial\mu_H/\partial p)_{x_H,T}dp, \\ (\partial\mu_H/\partial p)_{x_H,T} &= \bar{V}_H, (\partial\mu_H/\partial T)_{x_H,p} = -\bar{S}_H, (\partial\mu_H/\partial x_H)_{p,T} = RTa_H^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

式中: \bar{V}_H 、 \bar{S}_H 、 x_H 、 a_H 分别为钠中氢的偏摩尔体积、偏摩尔熵、浓度和活度。

将式(3)、(4)代入式(2)得:

$$(1/2)RTd(\ln f_H) = \bar{V}_H dp - \bar{S}_H dT + RTa_H^{-1} dx_H \quad (5)$$

在恒定温度下, $dT=0$, 式(5)变为:

$$(1/2)RTd(\ln f_H) = \bar{V}_H dp + RTa_H^{-1} dx_H \quad (6)$$

式(6)建立起了液态钠-氢两相系统参数之间的关系。根据实验测定^[3], 在蒸汽发生器工作温度范围内, 氢在液态钠中溶解度较小。当服从亨利定律的理想溶液取百分之一为标准态时, 液态钠中氢的活度等于浓度, 式(6)可以改写成下列形式:

$$d(\ln(x_H f_H^{-1/2})) = -(\bar{V}_H/RT)dp \quad (7)$$

求积分和变换($T=$ 常数)后得:

$$\ln(x_H f_H^{-1/2}) = -(\bar{V}_H p)/(RT) + C \quad (8)$$

式中: C 为积分常数。

式(8)给出了氢气逸度和钠中氢浓度的关系。直接利用它有一些困难, 因为需要具备有关 f_H 和 \bar{V}_H 对压力、温度的依赖性资料。在液态钠-氢系统中, 氢气压力及其偏摩尔体积较小, $f_H p$, $\bar{V}_H p/(RT) \ll C$, 由此可得:

$$x_H = K \cdot \sqrt{p} \quad (9)$$

式(9)即为 Sieverts 定律, 它是式(8)的近似式。 K 为 Sieverts 常数。

2 Sieverts 常数对温度的依赖关系

按照相律, 液态钠-氢气液两相二组份系统具有 2 个自由度。代表系统状态的 3 个变数 x_H 、 p 及 T 中 2 个是独立的。换言之, 上述变数之间存在着关联方程式, 根据式(1), 用平衡常数表示为:

$$k = a_H f_H^{-1/2} = x_H p^{-1/2} = (T) \quad (10)$$

式中: k 为反应式(1)的化学平衡常数。

对比式(9)、(10)可知, Sieverts 常数 K 与式(10)的化学平衡常数 k 是等价的。由化学热力学基本关系式可得:

$$(\partial \ln k / \partial T)_p = H / (RT^2) \quad (11)$$

式中: R 为通用气体常数, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; H 为氢气溶解热, 即 1 mol H_2 溶解在液态钠中的焓变。

H 对组分和温度的依赖关系难以确定。在快堆蒸汽发生器实际工作温度和浓度范围内, H 变化相当小, 可以认定为常数, 且 $H > 0.0$ 。对式(11)积分得:

$$\ln k = -H / (RT) + A \quad (12)$$

或

$$k = A \exp[-H/(RT)] \quad (12)$$

式中: A 、 A 为积分常数, 其中 $A > 0.0$ 。

将式(12)对温度求导可得:

$$dk/dT = [A H/(RT^2)] \exp[-H/(RT)] \quad (13)$$

从式(13)可知: k 随温度 T 升高而增大。液态钠中其它杂质较低时, 式(13)的计算值和 Sieverts 常数 K 与温度关系的实验值(表 1)相符。 K 与式(10)的化学平衡常数 k 是等价的, 利用文献[5]的实验数据回归式(12)得 Sieverts 常数 K 与温度间的关系为:

$$K = 48.48 \exp[-7.76/(RT)] \quad (14)$$

液态钠中其它杂质对液态钠-氢系统的 Sieverts 常数 K 的影响有待进一步研究。

表 1 Sieverts 常数 K 与温度关系

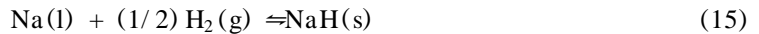
Table 1 Relation between Sieverts constant K and temperature

$w(\text{O}_2)/\mu\text{g g}^{-1}$	T/K	$K/\mu\text{g g}^{-1} \cdot \text{m} \cdot \text{kN}^{-1/2}$	参考文献
7.4	591.6	12.38	[4]
	673	12.78	
< 10	573	9.8	[5]
	623	10.6	
	673	11.00	
	703	14.00	
< 5	603	11.80	[6]
	813	12.35	
< 10	610	12.50	[7]
	632	13.16	

3 温度对氢在液态钠中溶解度的影响

蒸汽发生器液态钠中氢本底浓度对氢计响应水/水蒸气泄漏灵敏度有很大影响。在快堆电站蒸汽发生器设计中, 钠中氢本底浓度对应于冷阱温度下的氢溶解度。

氢气溶解于液态钠中时离解为氢负离子, 氢气过量时, 将析出固态 NaH 。液态钠中氢浓度即为该温度下氢的溶解度。该过程可用如下方程描述:



这是个三相三组份系统。按照反应系统的相律, 它具有 1 个自由度, 即描述系统状态的变数 x_{H} 、 p 、 T 只有 1 个是独立的。用该反应的化学平衡常数 k 表示, 它们之间的关系为:

$$k = a(\text{NaH}) / (a_{\text{Na}} p_s^{1/2}) \quad (16)$$

式中: $a(\text{NaH})$ 为 NaH 的活度; a_{Na} 为 Na 的活度; p_s 为氢气的饱和压力。

NaH 与 Na 互溶性很小^[3], 可近似取 $a(\text{NaH}) = 1$, $a_{\text{Na}} = 1$ 。此时, 式(16)变为:

$$k = p_s^{-1/2} \quad (16)$$

将式(16)代入式(12)可得液态钠中 NaH 离解压力 p_s , 即氢气的饱和压力, 它与温度的关系为:

$$\ln p_s = 2 H / (RT) + A \quad (17)$$

式中: A 为常数; H 为 NaH 的结晶焓,单位为 kJ/mol 。

将式(17)代入式(9)得氢在液态钠中的溶解度与温度的关系:

$$\ln x_{\text{H}}^{\text{s}} = \ln K + H / (RT) + A \quad (18)$$

A. C. Whittingham^[7]给出的 NaH 离解压力 p_{s} 和氢在钠中溶解度 x_{H}^{s} 与温度的经验关系式为:

$$\lg [p_{\text{s}} (\text{N/ m}^2)] = 13.82 - 6122 / T;$$

$$\lg [x_{\text{H}}^{\text{s}} (\mu\text{g/ g})] = 6.467 - 3023 / T。$$

它们与本工作给出的式(17)、(18)在形式上是相同的。

4 结论

1) 在 570~700 K 范围内,将文献中的有关实验数据进行回归分析,得到 Sieverts 常数 K 与温度的函数关系为:

$$K = 48.48 \exp[-7.76 / (RT)]$$

2) 根据化学热力学平衡理论推导的氢在液态钠中的溶解度 x_{H}^{s} 和 NaH 离解压力 p_{s} 与温度 T 的关系为:

$$\ln p_{\text{s}} = 2 H / (RT) + A ,$$

$$\ln x_{\text{H}}^{\text{s}} = \ln K + H / (RT) + A 。$$

它们与文献中给出的用实验数据回归出的关系式是一致的。

参考文献:

- [1] Bray JA. A Review of Some Sodium/ Water Reaction Experiments[J]. Journal British Nuclear Energy Society, 1971, 107~119.
- [2] Thompson R. Solvation in Liquid Alkali Metals: AERE-6566[R]. Harwell(UK):AERE, 1970.
- [3] McClure DW, Halsey GD. The Solubility of Hydrogen in Liquid Sodium[J]. J Phys Chem, 1965, 69(10): 3542~3547.
- [4] Meacham SA, Hill EF, Gordus AA. The Solubility of Hydrogen in Sodium:APDA-241[R]. USA:APDA, 1970.
- [5] Pulham RJ, Simm PA. Liquid Alkali Metals[A]. Proc Br Nucl Energy Soc Conf[C]. Nottingham:BNES, 1973. 1~4.
- [6] Davies RA, Drummond JL, Adaway DW. Proc Br Nucl Energy Soc Conf[C]. Nottingham:BNES, 1973. 93~99.
- [7] Whittingham AC. An Equilibrium and Kinetic Study of the Liquid Sodium-hydrogen Reaction and Its Relevance to Sodium-water Leak Detection in LMFBR Systems[J]. J Nucl Mater, 1976, 60:119~131.

Study of Chemical Thermodynamic Equilibrium of Liquid Sodium-hydrogen System

DUAN Ri-qiang , YANG Xian-yong , WANG Zhou

(Department of Thermal Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

Abstract : The study of the thermodynamic equilibrium of the liquid sodium-hydrogen system is carried out on the basis of chemical engineering thermodynamics. The relationship between the hydrogen partial pressure above the surface of liquid sodium and hydrogen concentration in liquid sodium is presented. The quantitative dependence of the Sieverts constant on the temperature is obtained from above. And the experimental data of the Sieverts constant from some references are analyzed. Moreover , the temperature dependence of hydrogen solubility in sodium is given , and the comparison with the experimental data is made.

Key words : liquid sodium-hydrogen system ; chemical thermodynamic equilibrium ; Sieverts constant ; solubility

结晶学与衍射基础

The Basic of Crystallography and Diffraction

作者 : Christopher Hammond. 1997 年牛津出版社出版。

本书简明扼要地介绍了结晶学与衍射的基础概念。

作者通过简单的模拟和演示——从光的衍射直到 X 射线与电子衍射 , 对论题展开讨论 , 并用十分浅显的数学名词介绍了这些衍射方法的物理概念和几何特性。除此 , 对望远镜、照相机及电子显微镜的衍射和成像关系也作了讨论和说明。

另外 , 作者还介绍了 X 射线与电子衍射技术在测定材料结构 , 以及测量晶体大小和内应力方面的应用。

目次如下 : 晶体与晶体结构 ; 二维晶体点阵、晶格与对称 ; 布喇维点阵 ; 倒易点阵 ; 光衍射 ; X 射线衍射以及多晶材料的 X 射线与电子衍射。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》