

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

М. Н. Арнольд, М. Н. Ивановский, В. А. Морозов, С. С. Плетенец, О формах существования примеси водорода в жидком эвтектическом сплаве натрия и калия, *ТВТ*, 1970, том 8, выпуск 1, 88–92

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.235.145.252

3 ноября 2024 г., 22:32:45



УДК 536.1

О ФОРМАХ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПРИМЕСИ ВОДОРОДА В ЖИДКОМ ЭВТЕКТИЧЕСКОМ СПЛАВЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ

*М. Н. Арнольд, М. Н. Ивановский, В. А. Морозов,
С. С. Плетенец*

Описываются результаты теоретического и экспериментального изучения растворения водорода в эвтектическом сплаве натрия и калия. Рассматривается влияние химически активных добавок — кислорода и лития — на равновесное давление газообразного водорода над сплавом. Показывается, что во всех случаях водород находится в растворе в атомарной форме. При наличии добавок кислорода и лития находящиеся в растворе атомы водорода присоединяют к себе соответственно атом кислорода или лития.

Такие неметаллические примеси, как водород, кислород и др., — обязательные компоненты расплавов щелочных металлов. Однако формы, в которых подобного рода примеси присутствуют в указанных расплавах, практически не изучены. Это объясняется агрессивностью щелочных металлов, а также тем, что практический интерес к ним, как к теплоносителям в ядерной энергетике, возник сравнительно недавно. Изучение форм существования примесей в расплавах щелочных металлов имеет большое значение, так как оно может помочь понять, как влияют примеси на протекание коррозионных процессов в среде этих металлов, способствуют выбору более совершенных методов очистки металлов и т. д.

Химический анализ показывает, что водород — одна из основных примесей всех щелочных металлов. Изучению взаимодействия газообразного водорода со щелочными металлами посвящен ряд работ. В работе [1] описывается взаимодействие водорода с жидким натрием, в [2, 3] — с жидким сплавом натрия и калия эвтектического состава. При растворении в этих расплавах диссоциируют молекулы газообразного водорода, и расплав адсорбирует водород в атомарной форме



Константа равновесия этой реакции

$$K_{\alpha, 1} = a_{[\text{H}]} / \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad (2)$$

Здесь $a_{[\text{H}]}$ — термодинамическая активность растворенного водорода, связанная с его концентрацией $N_{[\text{H}]}$ в расплаве известным соотношением

$$a_{[\text{H}]} = \gamma_{[\text{H}]} N_{[\text{H}]}, \quad (3)$$

где $\gamma_{[\text{H}]}$ — коэффициент активности.

Из формул (2) и (3) следует, что давление газообразного водорода должно быть пропорционально квадрату концентрации растворенного водорода (правило Сиверта)

$$p_{\text{H}_2} = K' N_{[\text{H}]}^2 \quad (4)$$

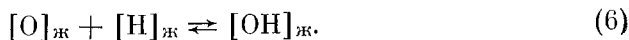
или

$$N_{[H]} = K'' \sqrt{p_{H_2}} \quad (5)$$

Экспериментальные данные, приведенные в упомянутых работах [1—3], подтверждают справедливость формулы (5) для растворов водорода в жидких натрии и сплаве натрия и калия. Наши данные [2] приведены на рисунке. Данные [3] практически не отличаются от данных [2].

Таким образом, водород растворяется в натрии и его сплаве с калием в атомарной форме. Однако присутствие в щелочном металле некоторых химически активных примесей может изменить характер взаимодействия металла с водородом. Наиболее распространенная примесь щелочных металлов — кислород. Находясь в металле в растворенном виде, кислород может взаимодействовать с водородом, изменяя его активность. Как следует из работы [4], такое взаимодействие более глубоко протекает в сплаве натрия и калия, чем в чистом натрии.

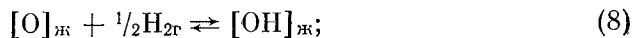
Рассмотрим взаимодействие кислорода и водорода в сплаве, полагая, что оно протекает по формуле



Константа равновесия этой реакции

$$K_{a, 6} = a_{[OH]} / (a_{[O]} a_{[H]}) \quad (7)$$

Параллельно с этой реакцией протекает также и реакция (1). В сумме обе реакции дают



константа равновесия реакции (8)

$$K_{a, 8} = a_{[OH]} / (a_{[O]} p_{H_2}^{1/2}) \quad (9)$$

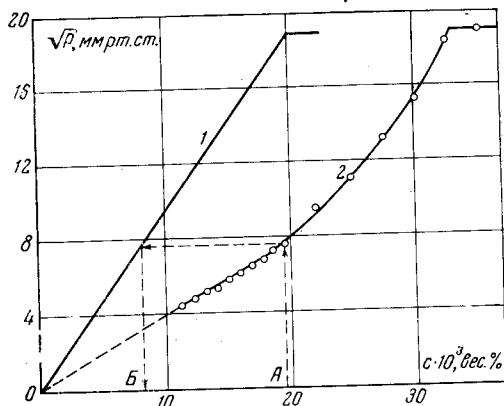
равна $K_{a, 8} = K_{a, 1} K_{a, 6}$.

Отсюда можно видеть, что давление водорода над сплавом, содержащим кислород, определяется активностью не только растворенного водорода, но и кислорода, комплекса $[OH]$, а также константой $K_{a, 8}$.

Рассмотрим случай, когда сплав насыщен кислородом, т. е. в сплаве присутствует твердая фаза окиси натрия. При этом $a_{[O]} = 1$. Используя выражение (3), соотношение (7) можно представить тогда в следующем виде:

$$K_6 = N_{[OH]} / N_{[H]}, \quad (10)$$

где $K_6 = K_{a, 6} (\gamma_{[H]} / \gamma_{[OH]})$.



Зависимость равновесного давления газобразного водорода от концентрации водорода (с) в сплаве натрия и калия эвтектического состава при 380° С:

1 — чистый сплав; 2 — сплав, содержащий 0,3 вес. % кислорода

Общее количество водорода в сплаве N_{H}^0 складывается из количества несвязанного водорода $N_{[\text{H}]}$ и связанного с кислородом водорода $N_{[\text{OH}]}$ (N — в мольных долях)

$$N_{\text{H}}^0 = N_{[\text{H}]} + N_{[\text{OH}]} \quad (11)$$

Следовательно, равновесное количество несвязанного водорода в этом случае равно

$$N_{[\text{H}]} = N_{\text{H}}^0 / (1 + K_6) \quad (12)$$

Таким образом, количество водорода, присутствующего в сплаве, насыщенном кислородом, в форме $[\text{H}]$, прямо пропорционально общему содержанию водорода. Также прямо пропорционально N_{H}^0 количество водорода, находящегося в сплаве в форме $[\text{OH}]$, что следует из сопоставления формул (11) и (12). При росте N_{H}^0 количество кислорода, связанного с водородом, увеличивается, а несвязанного — уменьшается.

Заметим, что в случае насыщения сплава кислородом правило Сиверта относительно общего содержания водорода сохраняется, хотя коэффициент пропорциональности в формуле (5) увеличивается. Соответствующая зависимость приобретает вид

$$N_{\text{H}}^0 = K''(1 + K_6) \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad (13)$$

При увеличении N_{H}^0 может быть достигнуто такое состояние, когда сплав перестает быть насыщенным несвязанным кислородом. Тогда формула (12) непригодна. Новое состояние может быть описано общей формулой (7) или ее модификацией

$$K_{14} = \frac{N_{\text{H}}^0 - N_{[\text{H}]}}{[N_{\text{O}}^0 = (N_{\text{H}}^0 - N_{[\text{H}]})]N_{[\text{H}]}} \quad (14)$$

где K_{14} — константа, а N_{O}^0 и N_{H}^0 — общее количество растворенного кислорода и водорода соответственно. Видно, что равновесная концентрация растворенного в сплаве несвязанного водорода $N_{[\text{H}]}$ и соответственно $\sqrt{p_{\text{H}_2}}$, в отличие от формулы (12) зависит от общего содержания водорода N_{H}^0 уже нелинейно.

Сделанные выше выводы авторы проверяли путем экспериментального изучения зависимости давления газообразного водорода над сплавом, содержащим как в растворе, так и в виде избыточной твердой фазы в сумме 0,3 вес. % кислорода. Эксперименты проводили при 380° С методом горячего объема на установке, описанной в нашем докладе [2]. Результаты экспериментов изображены на рисунке.

Введенное количество кислорода превышает концентрацию насыщения при температуре опыта 380° С [5]. Поэтому изображенная на рисунке зависимость $\sqrt{p_{\text{H}_2}}$ сначала линейна относительно общего содержания водорода, как это и следует из формулы (12). После точки А, в которой раствор из насыщенного несвязанным кислородом превращается в ненасыщенный, характер зависимости становится более сложным. Наконец, при достижении состояния насыщения сплава водородом осаждается твердая гидридная фаза, и давление водорода становится независимым от изменения содержания водорода. Как видно из рисунка, давление газообразного водорода над насыщенным водородом сплавом в присутствии 0,3 вес. % кислорода и в отсутствие кислорода не отличается. Это свидетельствует о том, что вклад в величину p_{H_2} , вносимый реакцией диссоциации комплекса $[\text{OH}]$ с выделением газообразного водорода, мал.

Можно показать, что связанный с кислородом водород, равно как и несвязанный, находится в сплаве в форме, содержащей один атом. В самом деле, если, например, на атом кислорода в реакции (6) будет приходиться два атома водорода, в формулу (7) активность $a_{[\text{H}]}$ войдет во второй степени. Соответственно вместо линейной зависимости (12) должна появиться пара-

большая зависимость концентрации не связанного с кислородом водорода от общего содержания водорода, что не подтверждается опытными данными.

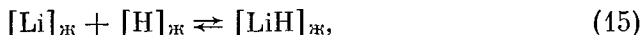
Для решения вопроса о количестве атомов кислорода, связанных с одним атомом водорода в сплаве, обратимся к данным, изображенным на рисунке. Количество водорода, связанного в сплаве с кислородом, может быть определено как разность абсцисс точек пересечения линии $\sqrt{p_{H_2}} = \text{const}$ с линиями $\sqrt{p_{H_2}} = f(N_{H^0})$ при $N_{O^0} = 0$ и $\sqrt{p_{H_2}} = f(N_{H^0})$ при $N_{O^0} = 0,3$ вес.%. Физически, это разность количества общего водорода в сплаве и водорода, не связанного с кислородом и находящегося в равновесии с газообразным водородом при давлении p_{H_2} . Эта разность составляет максимум $1,3 \cdot 10^{-2}$ вес.% H_2 . Можно легко подсчитать, что исходного содержания кислорода (0,3 вес.%) недостаточно, чтобы соотношение масс связанных кислорода и водорода было 32 : 1 (два атома кислорода на атом водорода). Это тем более невозможно, что лишь часть кислорода связана с водородом. Остальная часть остается в несвязанной форме.

Исходя из того, что на один атом водорода приходится один атом кислорода, можно оценить концентрацию насыщения сплава несвязанным кислородом в точке А (см. рисунок). Эта концентрация определяется как разность общего содержания кислорода — 0,3 вес.% — и кислорода, связанного с водородом. Последняя может быть определена по концентрации связанного водорода, которая находится описанным выше способом. Оцененная таким образом концентрация насыщения кислорода в сплаве при $380^\circ C$ — около $12 \cdot 10^{-2}$ вес.% O_2 — согласуется с данными [5].

Таким образом, одна из форм существования растворенной примеси водорода в сплаве натрия и калия в присутствии примеси кислорода — комплекс, состоящий из одного атома водорода и одного атома кислорода — [ОН].

В работе [3] описывается взаимодействие растворенного в таком же сплаве натрия и калия водорода с примесью лития, более активного по отношению к водороду, чем компоненты самого сплава. На основании данных, приведенных в этой работе, можно высказать суждение о форме пребывания водорода в сплаве, содержащем в качестве примеси литий.

Рассмотрим термодинамическую константу равновесия реакции взаимодействия лития и водорода, растворенных в сплаве



$$K_{a, 15} = a_{[LiH]} / (a_{[Li]}a_{[H]}). \quad (16)$$

Как показано в [3], при определенных концентрациях водорода и лития в сплаве образуется твердая фаза гидрида лития. В этом случае величина активности $a_{[LiH]}$ выпадает из формулы (16), так как она равна единице, и

$$K_{a, 15} = 1 / (a_{[Li]}a_{[H]}). \quad (17)$$

Переходя от активностей к мольным долям, имеем

$$K_{18} = N_{[LiH]} / (N_{[Li]}N_{[H]}), \quad (18)$$

$$K_{19} = 1 / (N_{[Li]}N_{[H]}), \quad (19)$$

где K_{18} и K_{19} — константы, не зависящие от концентрации компонентов реакции. Экспериментальные данные, представленные в [3], удовлетворительно описываются формулами (18) и (19).

Нетрудно показать, что, если бы в реакции (15) участвовало иное количество атомов Li и H, константы K_{18} и K_{19} стали бы зависимыми от концентрации компонентов реакции. Отсюда следует, что в присутствии примеси лития водород, растворенный в сплаве, существует как в несвязанной форме, так и в связи с литием, образуя при этом комплекс, состоящий из одного

атома лития и одного атома водорода. Подчеркнем, что как кислород, так и литий образуют комплексы с водородом, который находится в сплаве в растворенном виде. Эти комплексы, а также названные условно несвязанными водород и кислород в действительности образуют связи с атомами металлов-растворителей.

Можно показать, что выведенные выше соотношения для констант равновесия не зависят от величины стехиометрического коэффициента для компонентов сплава Na и K, участвующих в реакции взаимодействия с кислородом и водородом. Поэтому из полученных экспериментальных данных нельзя определить количество атомов компонентов сплава, находящихся в комплексе с водородом или группой [ОН].

Отметим, что существование комплексов [ОН] возможно и в чистом жидком натрии. Однако, как показано путем термодинамических расчетов [4], следует ожидать, что вероятность их образования значительно выше в калии и в эвтектическом сплаве калия с натрием, чем в натрии.

Физико-энергетический институт

Поступила в редакцию
21 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Mc-Clure et al. J. Phys. Chem., 69, № 10, 1965.
2. М. Н. Арнольдov, М. Н. Ивановский, В. А. Морозов, С. С. Плетенев, В. И. Субботин. Докл. на III Всес. теплофизической конференции. Баку, 1968.
3. E. Compre, I. Savolainen. Nucl. Sci. Engng, 28, 325, 1967.
4. М. Н. Ивановский, М. Н. Арнольдov, С. С. Плетенец. Атомная энергия, 23, № 1, 1967.
5. Э. Е. Коновалов и др. Атомная энергия, 24, № 5, 1968.