

УДК 621.039.52.034.6:536.423

ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ СВОЙСТВ ЖИДКОГО НАТРИЯ В ОБЛАСТЬ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ПЕРЕГРЕВОВ

© 2023 г. Э. В. Усов*

ФГБУН Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва, Россия

*E-mail: usovev@gmail.com

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 13.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Работа посвящена разработке подходов для расширения способа расчета свойств жидкого натрия в области перегрева и при высоких температурах. Расширение выполнено с использованием гипотезы о линейности изохор и интерполяции свойств натрия на линии насыщения с помощью теории критических показателей. С использованием доработанных методик вычислено положение спинодали и приведено выражение для оценки ее положения. Проведено сравнение с доступными литературными данными. Получено удовлетворительное согласие.

DOI: 10.31857/S0040364423050198

ВВЕДЕНИЕ

Для замыкания ядерного топливного цикла развиваются проекты реакторных установок с жидкометаллическим охлаждением. В качестве теплоносителя в таких реакторах может использоваться жидкий натрий, позволяющий за счет своей высокой теплопроводности эффективно охлаждать активную зону. По сравнению с водяным теплоносителем натрий характеризуется более высокой температурой кипения (1153 К при атмосферном давлении). В обычных условиях эксплуатации запас до кипения составляет несколько сотен градусов, однако во время аварийных событий, как показывают многочисленные исследования, закипание может произойти уже через несколько секунд после начала аварийного процесса.

Закипание жидких металлов обычно сопровождается большими перегревами из-за их высокой теплопроводности, что приводит к переходу жидкой фазы в метастабильную область. Экспериментальные данные по кипению натрия [1–3] подтверждают этот факт. При вскипании натрия достигаются перегревы в сотни градусов. Кроме того, тяжелые аварии с разрушением активной зоны могут приводить к контакту разогретого до высокой температуры жидкого топлива (~3100 К) и жидкого натрия, вызывая кратковременные скачки давления, составляющие десятки атмосфер (локально до 6 МПа) [4], и перегревы натрия.

В связи с этим актуальной является задача определения свойств натриевого теплоносителя в области высоких температур и перегревов. Особенно это важно при проведении расчетных исследований [5, 6], качество и точность которых определяет даль-

нейший облик систем безопасности проектов перспективных реакторных установок с жидкометаллическим охлаждением.

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ В МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

Метастабильная область ограничена бинодалью и спинодалью. Бинодаль – это линия равновесия фаз. Спинодаль – граница термодинамической устойчивости, за которой вещество больше не может быть однофазным. В уравнении состояния, которое претендует на сколько-нибудь предсказательную роль, должны быть заложены эти границы.

Использование регулярного уравнения состояния в метастабильной области может приводить к некорректным результатам, например, вместо двух точек экстремума в метастабильной области их может быть четыре. Причем чем больше эмпирических параметров содержит уравнение состояния и чем точнее оно описывает поведение вещества в стабильной области, тем вероятнее, что результат его применения к метастабильной области будет давать неверные результаты.

Следует также отметить, что, так как методы статистической физики работают лишь для систем с бесконечным временем жизни, а метастабильное состояние характеризуется конечным временем, уравнения состояния на основе виртуального или группового разложения неприменимы в области метастабильных состояний. Также недостатками регулярного уравнения состояния являются отсутствие описания сингулярного по-

ведения отдельных теплофизических параметров в критической точке и несовпадение значений критических индексов с экспериментальными.

Наиболее полные свойства для натрия при высоких температурах представлены в работах [7, 8], но ограничиваются они только данными для пара.

В [9] для описания свойств жидких щелочных металлов предлагается использовать уравнение состояния, основанное на средней потенциальной энергии. Для диапазона температур 500–1300 К и давлений 10–100 МПа рассчитаны значения параметров. Обозначенная область применимости находится существенно выше линии насыщения.

Наиболее полные данные по свойствам натрия представлены лишь для линии насыщения. В [10] они приведены в виде таблиц, в [11] в виде полиномиальной зависимости, а в [12] в виде степенного ряда. Представленные в работах данные не касаются области перегрева жидкости, что может быть характерно для натрия. По этой причине актуальным является развитие методик для расчета свойств в метастабильной области. Для достижения поставленной цели перспективной видится методика расчета свойств жидкости в метастабильной области, предложенная в [13]. Данная методика основана на анализе экспериментальных данных, которые свидетельствуют о непрерывности изотерм, изобар, изохор, а также производных $(\partial P/\partial V)_T$, $(\partial T/\partial P)_V$, $(\partial T/\partial V)_P$.

Изотермы и изохоры имеют продолжение в метастабильную область, близкое к линейному. Линейность изотерм сохраняется примерно до границы, характеризующейся частотой зародышеобразования $10^2 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, а изохор – вплоть до границы устойчивости [13]. Поэтому в настоящей работе выбран способ продления свойств жидкого натрия в метастабильную область с использованием изохор.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА СВОЙСТВ В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ОБЛАСТИ И СПИНОДАЛИ

В приближении линейности изохор связь между температурой и давлением в метастабильной области может быть записана в виде

$$T = T_S(\rho) + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{VS} (P - P_S(\rho)), \quad (1)$$

где индекс S указывает на то, что производная температуры по давлению при постоянном объеме $(\partial T/\partial P)_{VS}$ вычисляется в точках на линии насыщения.

Из (1) можно выразить давление

$$P = P_S(\rho) + (T - T_S(\rho))/(\partial T/\partial P)_{VS}. \quad (2)$$

Граница термодинамической устойчивости определяется как множество точек, где следующая производная обращается в нуль:

$$(\partial P/\partial V)_T = 0.$$

Вычислим производную давления по объему из (2) и приравняем к нулю:

$$\begin{aligned} (\partial P/\partial V)_T &= -\rho^2 (\partial P/\partial \rho)_T = 0, \\ (\partial P/\partial \rho)_T &= \frac{(\partial P_S/\partial T)}{(\partial \rho_S/\partial T)} + \\ &+ \frac{-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{VS} - (T - T_S(\rho))\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{VS}\right)_S}{(\partial \rho_S/\partial T)(\partial T/\partial P)_{VS}^2} = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Решая задачу относительно T , найдем температуру на линии спинодали:

$$T_{SP} = T_S + \frac{-(\partial T/\partial P)_{VS}^2 + (\partial P_S/\partial T)(\partial T/\partial P)_{VS}^2}{\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{VS}\right)_S}. \quad (4)$$

Выражение (4) позволяет определить температуру на линии спинодали как функцию от параметра температуры насыщения для заданной изохоры. Подставив температуру в уравнение (2), получим значение давления на спинодали при заданной температуре насыщения. Таким образом, можно построить спинодаль в координатах (P, T) .

РАСЧЕТ СПИНОДАЛИ ДЛЯ НАТРИЯ

Производная $(\partial T/\partial P)_{VS}$ может быть вычислена из термодинамического тождества по известным величинам

$$\begin{aligned} (\partial P/\partial T)_V (\partial V/\partial P)_T (\partial T/\partial V)_P &= -1, \\ (\partial T/\partial P)_V &= -(\partial V/\partial P)_T / (\partial V/\partial T)_P = \beta_T/\alpha_P, \end{aligned} \quad (5)$$

где α_P – коэффициент термического расширения, β_T – изотермическая сжимаемость.

Для натрия в жидком состоянии все параметры обычно приводятся на линии насыщения [12]. Для того чтобы выразить свойства как функцию от (P, T) вдали от линии насыщения, используется линейная интерполяция

$$\begin{aligned} \rho(P, T) &= \rho(P_S(T), T) + (\partial \rho/\partial P)_T (P - P_S(T)), \\ \rho(P, T) &= \rho_S(1 + \beta_T (P - P_S(T))). \end{aligned} \quad (6)$$

Продифференцируем по температуре при постоянном давлении $P = P_S$

$$\alpha_P = -\rho_S^{-1} (\partial \rho_S/\partial T - \beta_T \partial P_S/\partial T)$$

и перепишем в виде

$$\alpha_P = \alpha_\sigma + \beta_T \gamma_\sigma,$$

где $\alpha_\sigma = -\rho_s^{-1}(\partial\rho/\partial T)_s$ – коэффициент термического расширения вдоль линии насыщения, $\gamma_\sigma = (\partial P/\partial T)_s$ – производная давления по температуре вдоль линии насыщения.

Изотермическая сжимаемость может быть вычислена по известным термодинамическим параметрам с использованием следующей формулы:

$$\beta_T = \frac{\beta_a C_\sigma + (\alpha_\sigma + \beta_a \gamma_\sigma) T \alpha_\sigma / \rho}{C_\sigma - (\alpha_\sigma + \beta_a \gamma_\sigma) T \gamma_\sigma / \rho}, \quad (7)$$

где β_α – адиабатическая сжимаемость, C_σ – теплоемкость вдоль линии насыщения,

$$C_\sigma = (\partial H_S / \partial T) - \gamma_\sigma / \rho_s.$$

Наиболее полные данные по свойствам натрия приведены в [12]. В этой работе систематизированы все доступные к настоящему времени данные по свойствам жидкого и газообразного натрия на линии насыщения в широком диапазоне параметров вплоть до критической точки. Для плотности жидкого натрия на линии насыщения, адиабатической сжимаемости и давления насыщения (в МПа) при $371 < T < 2503.7$ К предлагается использовать следующие соотношения:

$$\rho_s = 219 + 275.32(1 - T/T_C)^{0.5} + 511.58(1 - T/T_C), \quad (8)$$

$$\beta_a = \beta_m \frac{1 + \theta/b}{1 - \theta}, \quad \theta = \frac{T - T_m}{T_C - T_m}, \quad (9)$$

$$P_s(T) = \exp\left(11.9463 - \frac{12633.7}{T} - 0.4672 \ln(T)\right). \quad (10)$$

Здесь $b = 3.2682$, $\beta_m = 1.717 \times 10^{-10}$ Па⁻¹, T_C – критическая температура, $T_m = 371$ К – температура плавления натрия.

Энтальпия насыщения для жидкого натрия H_{LS} (в кДж/кг), которая связана с теплотой парообразования ΔH (в кДж/кг), рассчитывается в соответствии с [12]:

$$H_{LS}(T) = 2128.4 + 0.86496T - 0.5\Delta H, \quad 2000 < T < 2503.7 \text{ К}, \quad (11)$$

$$\Delta H = 393.37\left(1 - \frac{T}{T_C}\right) + 4398.6\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{0.29302}. \quad (12)$$

Критические параметры: $T_C = 2503.7$ К, $P_C = 25.64$ МПа.

Авторы работы [12] указывают, что формула (8) получена с учетом особенностей поведения плотности вблизи критической точки. Дальнейший анализ в настоящей работе покажет, что это не так.

Работа [12] выполнена на высоком профессиональном уровне, проведен подробный анализ

всех доступных к тому времени экспериментальных данных. Там, где данных было недостаточно, авторы провели экстраполяцию с оценкой ее погрешности. Поскольку авторы [12] не ставили своей целью описать свойства в метастабильной области, использование их рекомендаций для расчета свойств в этой области может приводить к серьезным ошибкам.

В соответствии с уравнениями (3), (4) для расчета свойств в метастабильной области требуется знание производной температуры по давлению при постоянном объеме на линии насыщения. С использованием выражений (8)–(12) построен график данной зависимости (рис. 1а).

Функция имеет максимум, в котором производная обращается в нуль (рис. 1б). Стоит отметить, что подобное поведение наблюдается только вблизи критической точки. Вдали от нее особенностей не обнаружено. При обращении в нуль коэффициентов перед температурой и давлением в уравнениях (5), (6) система не имеет решения.

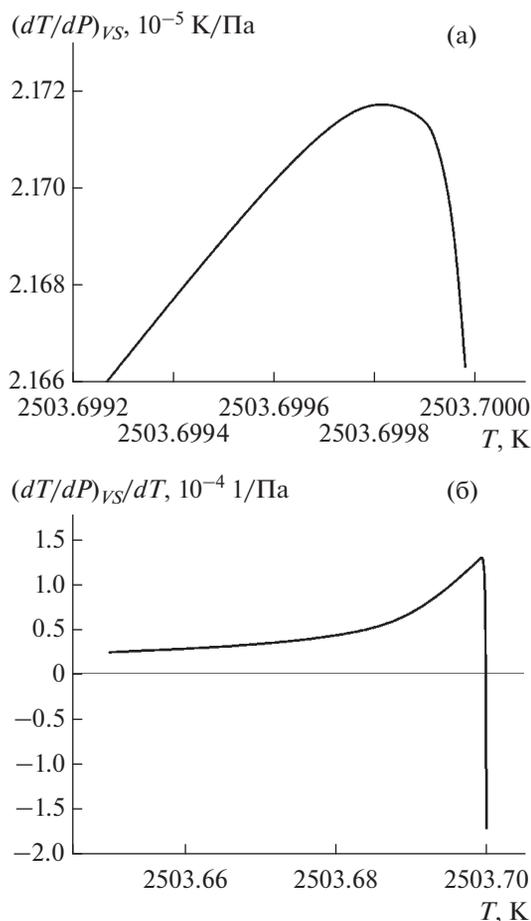


Рис. 1. Температурные зависимости производной температуры по давлению при постоянном объеме на линии насыщения (а) и ее производной по температуре насыщения (б).

Одной из причин такого поведения вблизи критической точки является подход, принятый в [12], в соответствии с которым данные по свойствам натрия, доступные только до температур 1600–1800 К, экстраполированы вплоть до критической температуры. По всей видимости, вид функциональной зависимости разных теплофизических параметров вблизи критической точки выбран неверно. Некорректное определение свойств вблизи нее может приводить к некорректному расчету свойств в области высоких перегревов, так как изохоры, расположенные рядом с критической точкой, заходят достаточно глубоко в метастабильную область (рис. 2).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СВОЙСТВ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ КРИТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Для корректного определения поведения теплофизических свойств вблизи критической точки можно привлечь теорию критических показателей, хорошо развитую для фазовых переходов второго рода, так как в критической точке возрастание флуктуаций плотности вещества аналогично возрастанию флуктуаций параметра порядка. Эта аналогия в физической природе приводит также и к аналогии в возможности математического описания обоих явлений.

Пользуясь аналогией с фазовыми переходами второго рода, можно ввести критические показатели равновесных свойств однокомпонентных жидкостей [14, 15]

$$\rho_L - \rho_c \sim \tau^\beta, \quad \beta_T \sim \tau^{-\gamma}, \quad C_V \sim \tau^{-\alpha},$$

где $\tau = 1 - T/T_c$.

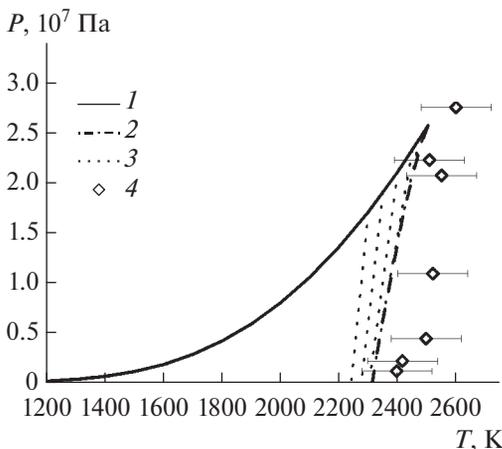


Рис. 2. PT-диаграмма натрия: 1 — линия насыщения; 2 — линия спинодали; 3 — изохоры; 4 — спинодаль, эксперимент.

Критические показатели остальных термодинамических величин могут быть выражены через α, β, γ .

Для определения критического показателя изотермической сжимаемости на линии насыщения воспользуемся выражением

$$\beta_T = \frac{\beta_a C_\sigma + (\alpha_\sigma + \beta_a \gamma_\sigma) T \alpha_\sigma / \rho}{C_\sigma - (\alpha_\sigma + \beta_a \gamma_\sigma) T \gamma_\sigma / \rho}. \quad (13)$$

Определим также критические показатели всех параметров, входящих в выражение

$$\alpha_\sigma = A \tau^{\beta-1}, \quad \gamma_\sigma = G \tau^0.$$

Используя термодинамические соотношения

$$C_V / C_P = \beta_a / \beta_T,$$

$$C_P - C_V = T / \rho (\alpha_P / \beta_T)^2 \beta_T,$$

получим показатели для теплоемкостей и адиабатической сжимаемости

$$C_P \sim \beta_T \sim \tau^{-\gamma}, \quad \beta_a \sim C_V, \quad \beta_a \sim \tau^{-\alpha}. \quad (14)$$

Оценка для теплоемкости вдоль линии насыщения может быть выполнена с использованием выражений (13), (14):

$$\beta_T \sim \tau^{-\gamma} \sim \frac{\tau^{-\alpha} C_\sigma + \tau^{2\beta-2} + \tau^{\beta-\alpha-1}}{C_\sigma - \tau^{\beta-1} - \tau^{-\alpha}}, \quad (15)$$

$$C_\sigma \tau^{-\gamma} - \tau^{\beta-1-\gamma} - \tau^{-\alpha} \sim \tau^{-\alpha} C_\sigma + \tau^{2\beta-2} + \tau^{\beta-\alpha-1}.$$

Пренебрегая малыми степенями по τ , получаем

$$C_\sigma \sim \tau^{\beta-1}.$$

Так как в выражении (15) в знаменателе стоит разность, теплоемкость вдоль линии насыщения более точно можно представить в виде

$$C_\sigma = \tau^{\beta-1} C(\tau),$$

где $C(\tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} 1$.

Постановка этого выражения дает

$$C(\tau) \sim 1 + \tau^{\beta-1+\gamma},$$

$$C_\sigma \sim \tau^{\beta-1} (1 + \tau^{\beta-1+\gamma}) \sim \tau^{\beta-1} + \tau^{-\alpha}.$$

Исходя из вышеполученных выражений, энтальпия насыщения жидкости может быть оценена как

$$H_S \sim \tau^\beta + \tau^{1-\alpha}.$$

Энтальпию жидкости и пара на линии насыщения можно представить в виде

$$H_{LS} = H_{AVG} - 0.5\Delta H,$$

$$H_{VS} = H_{AVG} + 0.5\Delta H,$$

где ΔH — теплота испарения, H_{AVG} — полусумма энтальпий жидкости и газа.

Используя термодинамические соотношения, энтальпию можно выразить через потенциал Гиббса

$$H = \Phi - TS = \Phi + T(\partial\Phi/\partial T)_P.$$

Выражение для потенциала Гиббса вблизи критической точки приведено, например, в [16]:

$$\Phi(P, T) \propto \tau^{2-\alpha} [1 + c_1 |h|/\tau^{\beta+\gamma}], \quad (16)$$

где $h = P + b\tau$.

Используя данные выражения, получаем критические показатели теплоты парообразования и полусуммы энтальпий при $h \rightarrow 0$:

$$\Delta H \sim \tau^{2-\alpha-\beta-\gamma} \sim \tau^{2-\alpha-2\beta-\gamma+\beta} \sim \tau^\beta, \quad (17)$$

$$H_{AVG} \sim \tau^{1-\alpha}. \quad (18)$$

Аналогично можно показать, что

$$\rho_L - \rho_V \sim \tau^\beta, \quad (19)$$

$$\rho_L + \rho_V \sim \tau^{1-\alpha}. \quad (20)$$

Здесь ρ_L, ρ_V – плотности жидкой и паровой фаз.

Формулы (18), (20) при $\alpha = 0$ приводят к закону прямолинейных диаметров для энтальпии и плотности. Из выражений (18), (20) следует, что теплота испарения и плотность вблизи критической точки должны демонстрировать одинаковое поведение, что также показано в [15].

Для жидких металлов неизвестно работ по определению критических показателей, но эта информация есть для других веществ, таких как $\text{CO}_2, \text{SF}_6, \text{Xe}, \text{Ne}$. Данные приведены в работе [17], где демонстрируют схожее поведение основных термодинамических параметров вблизи критической точки. Так, в [17] приведены следующие значения критических показателей, которые приняты в настоящей работе при описании поведения вблизи критической точки газ–жидкость для натрия:

$$\beta = 1/3, \quad \alpha = 0.1, \quad \gamma \approx 1.23.$$

Таким образом, для суммы плотностей (19) и полусуммы энтальпий (17) зависимость от температуры должна иметь степенной вид с показателем степени 0.9. Для удельной энтальпии фазового перехода (16) и разности плотностей (18) показатель должен быть равен 1/3.

Предлагаемые в работе [12] аналитические выражения для основных термодинамических параметров не согласуются ни с одной из теорий.

С точки зрения теории критических показателей, предложенные выражения не только имеют неверные показатели (слишком сильная расходимость адиабатической сжимаемости), но и не являются согласованными (разные степени у теплоты парообразования и плотности).

Можно показать, что и коэффициент изотермической сжимаемости имеет неверное поведение

вблизи критической точки. Для этого воспользуемся формулами (7), (8)–(12). Из (8)–(12) следует

$$\begin{aligned} \gamma_\sigma &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s \sim \tau^0, \quad \alpha_\sigma = \frac{1}{\rho_L} \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial T}\right)_s \sim \tau^{-1/2}, \\ C_\sigma &= \left(\frac{\partial H_L}{\partial T}\right)_\sigma - \frac{\gamma_\sigma}{\rho_L} \sim \tau^{0.29302-1} = \tau^{-0.70698}, \\ \beta_a &\sim \tau^{-1}. \end{aligned}$$

Тогда из (7) запишем

$$\begin{aligned} \beta_T &\sim \frac{\tau^{-1}\tau^{-0.70698} + (\tau^{-1/2} + \tau^{-1})\tau^{-1/2}}{\tau^{-0.70698} - (\tau^{-1/2} + \tau^{-1})} \sim \\ &\sim \frac{\tau^{-1}\tau^{-0.70698}}{-\tau^{-1}} \sim -\tau^{-0.70698}. \end{aligned}$$

Суммируя все вышесказанное, можно резюмировать, что предлагаемые в [12] выражения хотя и описывают свойства натрия в широком диапазоне температур, но не дают достоверного описания свойств натрия вблизи критической точки. При этом поведение при высоких температурах вблизи критической точки особенно важно для нахождения спинодали и свойств в области меньших температур, поскольку выражения [12] опираются на гипотезу о возможности продления изохор.

ПОСТРОЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЫРАЖЕНИЙ ДЛЯ СВОЙСТВ НАТРИЯ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ

Для правильного описания свойств натрия вплоть до критической точки построены аналитические выражения для плотности жидкого и газообразного натрия на линии насыщения, полусуммы энтальпий жидкого и парообразного натрия, адиабатической сжимаемости жидкого и парообразного натрия, которые показывают требуемое поведение в окрестности критической точки. Остальные свойства рассчитываются на основе выбранного базиса. Таким образом, получено термодинамически согласованное уравнение состояния.

Для вычисления согласованных свойств для плотности использованы исходные данные из таблиц [12] в диапазоне от 371 до 2503.7 К. Интерполяционные формулы для плотностей имеют вид

$$\begin{aligned} \rho_L - \rho_V &= a_1 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{3}} + a_2 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right), \\ \rho_L + \rho_V &= a_3 + a_4 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{0.9}, \end{aligned}$$

где параметры a_1, a_2, a_3, a_4 выбраны таким образом, чтобы минимизировать отклонения интерполяционных формул от значений плотности из таблиц [12].

Как видно из данных формул, в аналитические выражения для плотности на линии насыщения,

кроме члена, пропорционального $\tau^{1/3}$, также введен и линейный член, так как ее поведение на линии насыщения при умеренных температурах хорошо описывается линейным законом.

Полученные зависимости имеют следующий вид:

$$\rho_L - \rho_V = 769.53 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{3}} + 213.46 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right), \quad (21)$$

$$\rho_L + \rho_V = 367.25 + 670.67 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{0.9}. \quad (22)$$

Данные по плотности жидкого натрия в сравнении с данными из таблицы работы [12] приведены в табл. 1 и на рис. 3.

Формулы (21), (22) позволяют описать данные из [12] с погрешностью, близкой к их неопределенности. Для плотности жидкого натрия на линии насыщения диапазон применимости $371 < T < 2503.7$ К. Для пара натрия – $2000 < T < 2503.7$ К. Сравнение значений свойств приведено в табл. 2.

Энтальпия парообразования вычислялась по выражению Клапейрона–Клаузиуса

$$\Delta H = T (\rho_V^{-1} - \rho_L^{-1}) \frac{dP}{dT}. \quad (23)$$

Данное выражение имеет такую же асимптотику, как и разность плотностей, что соответству-

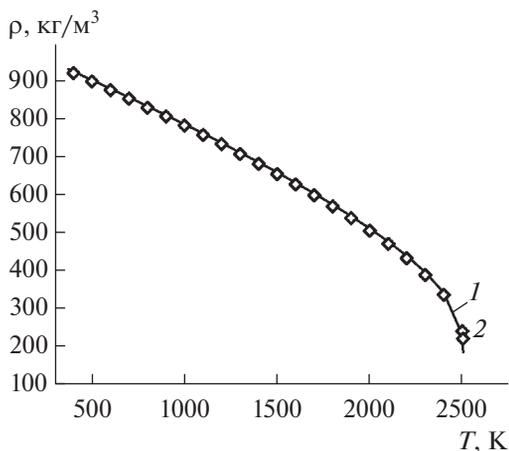


Рис. 3. Плотность жидкого натрия: 1 – результаты расчета по формулам (21), (22); 2 – данные [12].

ет правильному поведению вблизи критической точки – выражения (17), (19).

Для описания данных о полусумме энтальпий пара и жидкости оказалось достаточно только члена, пропорционального $\tau^{0.9}$ (в кДж/кг). Интерполяция проводилась для диапазона температур $2000 < T < 2503.7$ К из-за того, что при низких температурах плотность натрия меньше неопре-

Таблица 1. Плотность жидкого натрия

Температура, К	Плотность (21), (22), кг/м ³	Отклонение от данных [12], %	Плотность [12], кг/м ³	Неопределенность данных [12], %
400	923	0.4	919	0.3
700	855	0.4	852	0.3
1000	784	0.4	781	0.3
1300	710	0.5	706	0.4
1600	630	0.7	626	2.7–14
1900	542	0.9	537	2.7–14
2200	437	1.5	431	14–19
2500	229	4.4	239	24–26
2503.7	184	16.2	219	24–26

Таблица 2. Плотность газообразного натрия

Температура, К	Плотность (21), (22), кг/м ³	Отклонение от данных [12], %	Плотность [12], кг/м ³	Неопределенность данных [12], %
2000	15.9	1.1	16	5.0–15
2100	21.9	1.3	21.2	16.0–20
2200	30.4	1.5	27.7	16.0–20
2300	43.3	1.8	36.3	20.0–24
2400	65.2	1.6	49.3	20.0–24
2500	140.6	4.4	102	24.0–27
2503.7	183.6	16.2	219	24.0–27

Таблица 3. Энтальпия жидкого натрия

Температура, К	Энтальпия(21), (22), Дж/кг	Отклонение от данных [12], %	Энтальпия [12], Дж/кг	Неопределенность данных [12], %
2000	2439390	0.2	2444005	2
2100	2678141	2.0	2624677	10
2200	2952272	4.6	2822128	10
2300	3260031	7.0	3047389	10
2400	3616885	8.6	3331000	10
2500	4196975	5.9	3964728	12
2503.7	4362845	1.6	4294000	12

деленности плотности жидкости при этих температурах:

$$H_{AVG} = 4362.845 - 2112.641\tau^{0.9}, \quad (24)$$

$$H_{LS} = H_{AVG} - 0.5\Delta H. \quad (25)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Для повышения точности аналитической зависимости относительно экспериментальных данных, кроме члена, пропорционального $\tau^{-0.1}$, в аналитическое выражение для коэффициента адиабатической сжимаемости введен член, пропорциональный $\tau^{0.1}$:

$$\beta_a = (-326.179 + 155.741\tau^{0.1} + 171.847\tau^{-0.1}) \times 10^{-10}. \quad (26)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

С использованием полученных выражений (21)–(26) для свойств натрия на линии насыщения вычислены производные $(\partial T/\partial P)_{VS}$, изохоры и рассчитана линия спинодали для жидкого натрия по выражениям (2), (3). Результаты расчета представлены на рис. 2. Как и ожидалось, спинодаль является огибающей изохор. Расчетные значения спинодали приведены в табл. 4. Значения, представленные в таблице, интерполированы кубическим полиномом

$$P_{SP} = -0.48118T^3 + 3198.3836T^2 - 6.89409 \times 10^6 T + 4.78917 \times 10^9 \pm 32 \times 10^3. \quad (27)$$

Таблица 4. Положение спинодали

Температура, К	Давление, Па
2503.7	25641000
2492	24799600
2461	21876300
2416	16383900
2342	5124420
2313	16664

Приведенная формула пригодна для использования при оценке положения линии спинодали.

Для сравнения на *PT*-диаграмму нанесены также экспериментальные данные из [18], которые в пределах погрешности эксперимента согласуются с результатами расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена доработка существующих подходов для расчета свойств жидкого натрия в области перегрева и при высоких температурах. Доработанные подходы содержат соотношения, которые позволяют корректно рассчитывать поведение вблизи критической точки – выражения (21)–(26). С использованием доработанных методик вычислено положение спинодали и приведено выражение для оценки положения спинодали (27). Рассчитанное положение спинодали удовлетворительно согласуется с существующими экспериментальными данными. Реализованные подходы могут использоваться для оценки свойств натрия в области высоких температур и перегревов, например, при расчетном обосновании безопасности реакторов на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем.

Работа выполнена при финансовой поддержке госкорпорации “Росатом” (в рамках государственного контракта № Н.4х.44.90.13.1084 от 22.03.2013 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kottowski H.M., Savatteri C.* Fundamentals of Liquid Metal Boiling Thermohydraulics // Nuclear Eng. Design. 1984. V. 82. P. 281.
2. *Takahashi K., Suita T.* Incipient Boiling Pressure Pulse of Sodium under Forced Convection by Direct Heating // J. Nucl. Sci. Tech. 1972. V. 9. P. 728.
3. *Леонов А.И., Присняков В.Ф.* Предельный перегрев натрия при вскипании // ТВТ. 1972. Т. 10. № 1. С. 149.
4. *Magallon D., Hohmann H.* Pouring of 100-kg-scale Molten UO₂ into Sodium // Nuclear Technology. 1992. V. 98. P. 79.
5. *Жигач С.А., Архипов Д.Г., Лежнин С.И., Усов Э.В.* Расчет теплофизических свойств натрия // Теплоэнергетика. 2012. № 4. С. 57.

6. Жигач С.А., Архипов Д.Г., Возжаков И.С. и др. Реализация библиотеки свойств пара натрия на основе формуляции $s(p, h)$ в теплогидравлическом модуле интегрального кода СОКРАТ-БН // Теплоэнергетика. 2013. № 4. С. 69.
7. Кузнецова О.Д., Семенов А.М. Уравнения состояния пара натрия // ТВТ. 1999. Т. 37. № 6. С. 871.
8. Кузнецова О.Д., Семенов А.М. Новые справочные данные о термодинамических свойствах пара натрия // ТВТ. 2000. Т. 38. № 1. С. 30.
9. Elaheh K. Goharshadi, Berenji Ali R. A New Equation of State for Predicting the Thermodynamic Properties of Liquid Alkali Metals // Journal of Nuclear Materials. 2006. V. 348. P. 40.
10. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 721 с.
11. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетов Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 263 с.
12. Fink J.K., Leibowitz L. Thermodynamic and Transport Properties of Sodium Liquid and Vapor. Report ANL/RE-95/2. Reactor Engineering Division. Argonne National Laboratory, 1995.
13. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
14. Анисимов М.А. Исследование критических явлений в жидкостях // УФН. 1974. Т. 114. С. 249.
15. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1990. 187 с.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
17. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
18. Николаев Д.Н. Экспериментальное исследование термодинамических свойств металлов в околокритической области перехода жидкость–газ. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: Ин-т проблем хим. физики РАН, 2008. 134 с.