

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

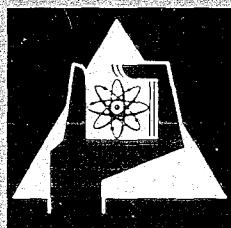
Januar 1970

KFK 1034

Institut für Angewandte Reaktorphysik

Natrium-Luft-Reaktionen als Reaktorstörfall

K. Keller



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Januar 1970

KFK 1034
EUR 4308 d

Institut für Angewandte Reaktorphysik

NATRIUM-LUFT-REAKTIONEN ALS REAKTORSTÖRFALL

von

Karl Keller

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung</u>	- 1 -
2. <u>Grundlagen</u>	- 1 -
3. <u>Theorie des Lachenbrandes</u>	- 2 -
4. <u>Theorie des Spritzbrandes</u>	- 7 -
4. 1. Spritzbrand bei dampfförmigem Natriumstrahl	- 7 -
4. 1. 1. Der kinetische Reaktionsablauf	- 7 -
4. 1. 2. Die Strahlmechanik (Natriumdampfstrahl)	- 13 -
4. 2. Spritzbrand bei flüssigem Natriumstrahl	- 18 -
5. <u>Das Gleichgewicht der Natrium-Sauerstoff-Reaktionen</u>	- 35 -
6. <u>Zusammenfassung</u>	- 38 -
7. <u>Literaturhinweise</u>	- 40 -

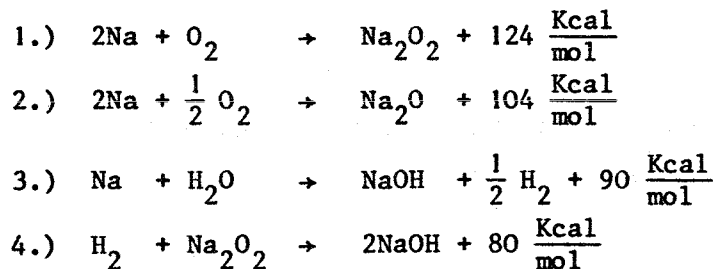
1. Einleitung

In der Störfallanalyse von natriumgekühlten Reaktoren wird der Fall untersucht, daß infolge von schweren Reaktorunfällen flüssiges oder dampfförmiges Natrium aus dem Primär- oder Sekundär-Kühlkreislauf oder anderen natriumenthaltenden Behältern entweicht, in Luft enthaltende Räume eindringt und mit dem Luftsauerstoff unter großer Wärmeentwicklung chemische Verbindungen eingeht. Die dabei auftretenden Temperaturen und Drücke können das Reaktorgebäude mit seiner Sicherheitshülle gefährden. Dies ist deswegen sicherheitstechnisch von großer Bedeutung, weil über den Umweg der Natrium-Luft-Reaktion die Wirksamkeit des Containment-Systems eines natriumgekühlten Reaktors herabgemindert oder im extremen Fall außer Kraft gesetzt werden kann. Um nun die Integrität eines Containment-Systems, d. h. speziell der Sicherheitshüllen unter allen denkbaren Umständen garantieren zu können, müssen die im Falle von Natriumbränden (Natrium-Luft-Reaktionen) auftretenden Belastungen bekannt sein.

In diesem Bericht werden Temperatur- und Druckverlauf von Natrium-Luft-Reaktionen als Funktion der Art des Natriumbrandes abgeleitet und Folgerungen für die Containment-Belastung gezogen. Im einzelnen werden die Reaktionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen relevanten chemischen Reaktionen als Funktion des Reaktorstörfalls bzw. der Natriumbrandart untersucht.

2. Grundlagen

Bei der Verbrennung von Natrium in feuchter Luft entstehen im wesentlichen folgende Verbindungen:



Der Wassergehalt der Luft ist im allgemeinen im Vergleich zum Sauerstoff klein. Die beiden letzten Verbindungen (Gl. 3 und Gl. 4) spielen daher für die Wärmefrei-

setzung nur eine untergeordnete Rolle.

Für die Reaktionen nach Gl. 1 und Gl. 2 liegen die Verhältnisse folgendermaßen: Solange ein relativ hoher Sauerstoffgehalt der Luft vorhanden ist, läuft die Reaktion nach Gl. 1 ab (Natriumperoxyd). Mit zunehmendem Sauerstoffmangel gewinnt die Reaktion nach Gl. 2 (Natriumoxyd) an Bedeutung. Über 650°C findet nur noch die Bildung von Natriumoxyd statt (unabhängig von Luftsauerstoffgehalt). Oberhalb dieser Temperatur ist Natriumperoxyd nicht mehr stabil und zerfällt in Natriumoxyd und Sauerstoff.

Nach einem schweren Reaktorunfall können zwei Arten von Natriumbränden auftreten:

I. Ein Lachenbrand.

Er entsteht, wenn das flüssige Natrium aus einem Leck verhältnismäßig langsam entweicht, an der tiefsten Stelle des Reaktionsraumes eine Lache bildet und mit dem darüber befindlichen Luftsauerstoff chemische Verbindungen eingeht.

II. Ein Spritzbrand.

Er entsteht,

a) wenn bereits verdampftes Natrium
oder

b) wenn flüssiges Natrium aus einem unter Druck stehenden Behälter oder einer Rohrleitung infolge der Druckdifferenz in den Reaktionsraum gespritzt wird.

3. Theorie des Lachenbrandes

Der Natriumlachenbrand stellt ein heterogenes chemisches Reaktionssystem dar, d. h. die chemischen Umsetzungen finden nur an der Grenzfläche zwischen dem flüssigen Natrium und der darüber befindlichen Luft statt.

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für heterogene Systeme lautet allgemein:

$$5.) \frac{dA}{dt} = k \cdot F \cdot (B_0 - B)$$

Hierbei bedeutet:

k den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten

F die Reaktionsfläche (Lachengröße)

B_0 die Anfangsmolzahl des gasförmigen Reaktanten (Molzahl pro Reaktionsraum)

B den Anteil der Konzentration des gasförmigen Reaktanten, der bereits reagiert hat.

$(B_0 - B)$ ist der Augenblickswert der Konzentration der gasförmigen Reaktanten (O_2 und H_2O)

A die Molzahl des Reaktionsproduktes (Na_2O_2 , Na_2O , $NaOH$), oder aber auch die bereits reagierte Molzahl des flüssigen Stoffes (Na)

t die Zeit

Nach Gl. 5 lassen sich für die verschiedenen Reaktionsgleichungen (Gl. 1 bis 4) folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen aufstellen:

Für die Bildung von Natriumperoxyd gilt:

$$6.) \frac{d Na_2O_2}{dt} = k_1 \cdot F \cdot (O_{20} - O_2)$$

Die durch diesen Reaktionsablauf erfolgende Abnahme der Sauerstoffkonzentration ist (nach Gl. 5) durch folgende Gleichung gegeben:

$$7.) \frac{d O_2}{dt} = k_2 \cdot F \cdot (O_{20} - O_2)$$

Für die übrigen Reaktionsgleichungen (Gl. 2 bis 4) lassen sich dieselben Geschwindigkeitsgleichungen aufstellen.

Die Sauerstoffanfangskonzentration O_{20} ist bekannt; ebenso kann die Natriumlachengröße F als bekannt angesehen werden. Damit kann mit dem obigen, nach Gl. 5 angegebenen Gleichungssystem der Reaktionsablauf und durch Multiplikation der pro Zeiteinheit entstehenden Reaktionsprodukte mit den entsprechenden Wärmetönungen die pro Zeiteinheit freigesetzte Wärmemenge berechnet werden, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_n kennt.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten heterogener Reaktionen lassen sich nur aus dem Experiment bestimmen.

Nach der allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (Gl. 5) gilt für die Natriumreaktionsrate:

$$8.) \quad \frac{d \text{ Na}}{dt} = k \cdot F \cdot (O_{20} - O_2)$$

Läßt man eine Natriumlache bekannter Größe in einem offenen Raum reagieren, so ist der Augenblickswert der Luft-Sauerstoffkonzentration $(O_{20} - O_2) = \text{const.} = O_{20}$. (Der in Reaktion gegangene Sauerstoff O_2 wird durch Zuströmen von Frischluft ersetzt). Damit ergibt sich nach der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (Gl. 8) für den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten:

$$9.) \quad k = \frac{d \text{ Na}}{dt} / F \cdot O_{20}$$

Die Größen auf der rechten Seite von Gl. 9 sind bekannt, bzw. können gemessen werden. Damit kann der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k berechnet werden.

Nach [1] wurde für verhältnismäßig große Flächen in ruhender Luft bei konstanter Temperatur folgende, auf die Flächeneinheit bezogene Natrium-Reaktionsrate gemessen:

$$\frac{1}{F} \frac{d \text{ Na}}{dt} = 2,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$$

Damit ist (nach Gl. 9) der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient:

$$k = \frac{2,9 \cdot 10^{-5}}{O_{20}} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$$

Bei normalem Luft-Sauerstoffgehalt läuft die Reaktion nach Gl. 1 ab (Natriumperoxydbildung). Aus dieser Gleichung erkennt man: Mit zwei Molen in Reaktion gehendem Natrium geht ein Mol Sauerstoff in Reaktion; daraus entsteht ein Mol Natriumperoxyd. Damit sind die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten in Gl. 6 und Gl. 7

$$k_1 = k_2 = \frac{1}{2} k.$$

Bei der experimentellen Bestimmung der Natrium-Reaktionsrate in $\overline{[1]}$ blieb die Lufttemperatur und damit die Sauerstofftemperatur konstant. Bei heterogenen Reaktionen ist der Reaktionsablauf durch die Diffusionsgeschwindigkeit der gasförmigen Reaktanten auf die Reaktionsfläche bestimmt. Nach der kinetischen Gastheorie ist die Molekülgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel der absoluten Temperatur. Damit sind die mit Gl. 9 bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitsfaktoren noch mit $\sqrt{T/T_0}$ zu multiplizieren.

Damit sind die Reaktionsgeschwindigkeitsfaktoren in Gl. 6 und Gl. 7:

$$k_1 = k_2 = \frac{1,45 \cdot 10^{-5}}{O_{20}} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$$

Um den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Bildung von Natriumoxyd (Reaktion nach Gl. 2) zu bestimmen, müßten Brandversuche bei reduziertem Luftsauerstoffgehalt durchgeführt werden. Solche Versuche wurden bisher noch nirgends durchgeführt. Daher kann dieser Geschwindigkeitskoeffizient nicht bestimmt werden. Man kann aber sicher sein, daß er nicht wesentlich von dem der Natriumperoxydbildung verschieden sein wird, weil die Koeffizienten nur durch die Diffusion des Sauerstoffs auf die Natriumfläche bestimmt werden. Dies gilt ebenfalls für die Natriumhydroxydbildung (Reaktion nach Gl. 3), deren Geschwindigkeitskoeffizienten durch die Diffusion des Wasserdampfes auf die Natriumfläche bestimmt wird.

Wenn man von dem Entweichen radioaktiver Stoffe (z. B. aus dem Containment) absieht, interessiert der zeitliche Verlauf von Temperatur und Druck nicht so sehr. So sind z. B. für die Auslegung eines Containments nur eventuell auftretende Maximalwerte von Temperatur und Druck wichtig. Es soll daher hier nur eine Grenzbetrachtung durchgeführt werden.

Als Modellfall soll ein Brand im Na-2-Reaktor-Containment betrachtet werden.

Zu Beginn des Lachenbrandes ist die Sauerstoffkonzentration $(O_{20} - O_2) = O_{20}$. Bei dieser Konzentration läuft die Reaktion nach Gl. 1 ab (Peroxyd). Damit ist nach Gl. 6 mit dem oben bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten zum Brandbeginn die pro Zeiteinheit freiwerdende Wärmemenge:

$$10.) \frac{dQ}{dt} = 124 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \frac{d \text{Na}_2 \text{O}_2}{dt} = 18 \cdot 10^{-4} \frac{F}{\text{cm}^2} \frac{\text{Kcal}}{\text{sec}}$$

Man erkennt aus dieser Gleichung, daß die Natriumlache F schon ziemlich groß sein muß, um einen namhaften Energiebetrag freizusetzen. Nimmt man z. B. an: nach einem schweren Reaktorunfall ist die Betonaussparung am Reaktordeckel mit Natrium vollgelaufen, dann beträgt die Na-Lache $F = 39 \text{ m}^2$. Setzt man diesen Wert in Gl. 10 ein, dann ist die freigesetzte Wärme:

$$10.a) \frac{dQ}{dt} = 700 \frac{\text{Kcal}}{\text{sec}}$$

Die wärmeaufnehmende Oberfläche des Containments beträgt etwa: $F_c = 2900 \text{ m}^2$; damit und mit einer angenommenen Wärmeübergangszahl von

$\alpha = 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ sec Grd}}$ wird die von der Containmenthülle pro Zeiteinheit aufgenommene Wärmemenge:

$$11.) \frac{dQ_a}{dt} = 2,9 \Delta T \frac{\text{Kcal}}{\text{sec Grd}}$$

Setzt man Gl. 10.a und Gl. 11 gleich und löst nach ΔT auf, so ergibt sich:

$\Delta T_{\text{max}} = 240 \text{ Grd}$. Hiermit ergibt sich nach der allgemeinen Gasgleichung eine maximale Druckerhöhung von $\Delta P = 0,82 \text{ atm}$. Das bedeutet: bei einer Na-Lache von 39 m^2 (eine größere Lache ist unwahrscheinlich) bleibt der Druck im Containment unter 1 atü.

Die Wärmeübergangszahl ist zwar mit einer gewissen Unsicherheit behaftet; dafür wurden aber die wärmeaufnehmenden Stahleinbauten im Containment nicht berücksichtigt.

Damit kann man nun für den Lachenbrand abschließend feststellen, daß er für ein Reaktorgebäude keine sehr große Gefahr darstellt, da der Druckanstieg, auch bei größeren Lachen, ziemlich begrenzt ist.

4. Theorie des Spritzbrandes

4. 1. Spritzbrand bei dampfförmigem Natriumstrahl

Wird dampfförmiges Natrium in das Containment gespritzt, vermischt es sich mit der Luft und geht mit dem Luftsauerstoff und dem Wasserdampf in der Luft die Verbindungen nach Gl. 2 und Gl. 3 ein. (Im eigentlichen Reaktionsraum, dem Natriumstrahl, herrscht eine höhere Temperatur als 650°C , daher ist als Natrium-Sauerstoff-Reaktion nur die Oxyd-Reaktion nach Gl. 2 möglich).

Es treten hier zwei Faktoren auf, die die Wärmefreisetzung beeinflussen, nämlich der rein kinetische Reaktionsablauf und der mechanische Vermischungsprozeß im Strahl. Diese beiden Einflüsse sind nun getrennt zu untersuchen.

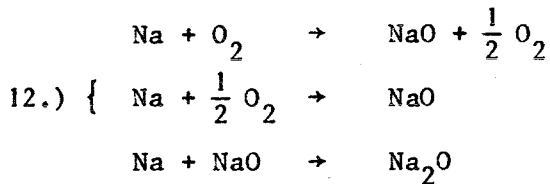
4. 1. 1. Der kinetische Reaktionsablauf

Um den Einfluß des kinetischen Reaktionsablaufs auf die Wärmefreisetzung zu untersuchen wird angenommen, der eingespritzte Natriumdampf ist im Strahl, dem eigentlichen Reaktionsraum, bereits mit dem Luftsauerstoff homogen vermischt. Es liegt damit ein homogenes Gemisch der gasförmigen Reaktanten vor. Wir haben es hier also mit einer homogenen Gasreaktion zu tun. Der Ablauf homogener Gasreaktionen wird, ähnlich wie bei den heterogenen Reaktionen, durch Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bestimmt. Sie können, unter bestimmten Voraussetzungen, im Gegensatz zu den heterogenen, berechnet werden. Damit eine chemische Reaktion zustande kommt, müssen die einzelnen Gasteilchen zusammenstoßen. Einen Zusammenstoß von Molekülen kann nach der kinetischen Gastheorie nur für den Fall vorausgesagt werden, daß nur zwei Moleküle am Zusammenstoß beteiligt sind (bimolekulare Reaktion). Aus der Reaktionsgleichung (Gl. 2) erkennt man, daß hier eine trimolekulare Reaktion vorliegt; d. h. für das Zustandekommen dieser Reaktion müssen drei Moleküle zusammenstoßen. Die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Moleküle am Ort eines dritten zusammenstoßen hängt davon ab, welcher Teil des betrachteten Gesamtvolumens von den dritten Molekülen eingenommen wird. Die Zahl der Dreierstöße verhält sich zur Zahl der Zweierstöße wie das von den (dritten) Molekülen erfüllte Volumen zum Gesamtvolumen. Da nun in einem Gas von Atmosphärendruck die Moleküle etwa 10-mal soweit voneinander entfernt sind wie sie selbst groß sind, beträgt dieses Volumverhältnis etwa

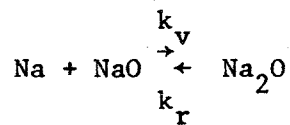
1 : 1000; d. h. Dreierstöße sind tausendmal seltener als Zweierstöße. Hieraus ergibt sich, daß trimolekulare Reaktionen sehr selten sind. Diese Reaktionen schlagen gewöhnlich einen anderen Weg ein; ihr Endzustand wird meistens als eine Folge nacheinander verlaufender dimolekularer Reaktionen erreicht. Bei der Bildung von Natriumoxyd stößt demnach zunächst ein Natriumatom mit einem Sauerstoffmolekül zusammen, das in diesem Zwischenzustand befindliche Gebilde stößt nun mit einem weiteren Natriumatom zusammen. Hieraus entsteht dann Natriumoxyd als Endprodukt. Der gesamte Reaktionsablauf dauert daher doppeltsolange wie eine einfache dimolekulare Reaktion.

Der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient dieser Reaktion besitzt damit den halben Wert einer einfachen dimolekularen Reaktion.

Nach obigen Ausführungen läuft die Natrium-Sauerstoff-Reaktion im Na-Dampfstrahl folgendermaßen ab:



Für die bimolekulare Reaktion zwischen dem Zwischenzustand (NaO) und dem Natrium gilt folgende Reaktionsgleichung:



Setzt man voraus, daß es sich hier um ein dynamisches Gleichgewicht handelt, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$13.) \quad \frac{\overline{[\text{Na}_2\text{O}]}}{\overline{[\text{Na}]} \cdot \overline{[\text{NaO}]}} = \frac{k_v}{k_r} = K$$

Hierbei ist:

k_v der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient für die Vorwärtsbildung

k_r der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient für die Rückbildung

K die Gleichgewichtskonstante

Nach van't Hoff und Arrhenius gilt für ein im Gleichgewicht befindlichen System (in Gasphase) :

$$14.) \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Hierbei ist:

T die absolute Temperatur

R die Gaskonstante

E die innere Energie des Systems

Gl. 14 läßt sich unter Berücksichtigung von Gl. 13 schreiben:

$$15.) \quad \frac{d \ln k_v}{dT} - \frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E_v - E_r}{RT^2}$$

Es soll hier nur die Vorwärtsreaktion betrachtet werden. (Das Gleichgewichtsproblem wird später behandelt.)

Damit ergibt sich aus Gl. 15 :

$$15.a) \quad \frac{d \ln k_v}{dT} = \frac{E_v}{RT^2}$$

Diese Gleichung integriert und entlogarithmiert ergibt für den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten:

$$16.) \quad k_v = H e^{-\frac{E_v}{RT}}$$

Hierbei ist E_v die Aktivierungsenergie, das ist die Energie, die die Moleküle mindestens besitzen müssen, wenn sie beim Zusammenstoß reagieren sollen. H ist der Häufigkeitsfaktor; gaskinetisch gibt er die Zahl der Zusammenstöße der Moleküle pro sec in der Volumeneinheit bei der Einheitskonzentration (1 Molekül pro cm^3) an.

Formal ist der Häufigkeitsfaktor durch folgende Gleichung gegeben:

$$17.) \quad H = \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{F_{\text{Na2O}}^+}{F_{\text{Na}} F_{\text{O2}}}$$

Hierbei ist k die Boltzmannsche Konstante, h das Planksche Wirkungsquantum, F_{Na} und F_{O2} sind die Verteilungsfunktionen des Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für die Ausgangsstoffe Natrium und Sauerstoff; F_{Na2O}^+ ist die Verteilungsfunktion des zum Reagieren angeregten Zustandes, aus dem dann das Reaktionsprodukt Natriumoxyd hervorgeht.

Die Verteilungsfunktionen haben folgende allgemeine Form:

$$18.) \quad F = F_T^t F_R^r F_S^s$$

Hierbei bedeuten T, R, S : Translation, Rotation und Schwingung. t, r, s sind die Anzahl der Freiheitsgrade.

Ein Molekül mit N Atome hat $3N$ Freiheitsgrade. Hiervon entsprechen drei der Translation, zwei der Rotation und $(3N - 5)$ der Schwingung. Der zum Reagieren angeregte Zustand hat für die Translation und Rotation dieselbe Anzahl der Freiheitsgrade wie die normalen Moleküle. Für die Schwingung eines weniger, weil ein Freiheitsgrad der Schwingung infolge der Anregung der Moleküle verlorengeht.

Demnach ist für den zweiatomigen Sauerstoff: $t = 3, r = 2, s = 1$; für das einatomige Natrium: $t = 3, r = 0, s = 0$; für den zum Reagieren angeregten Zustand, aus dem dann das Natriumoxyd hervorgeht: $t = 3, r = 2, s = 3$.

Für die weitere Rechnung wird angenommen, daß im Natriumdampfstrahl gerade die

Siedetemperatur von Natrium $T \approx 1200^\circ\text{K}$ herrscht. Damit sind die Geschwindigkeitsverteilungsfunktionen: Für einen translatorischen Freiheitsgrad: $F_T \approx 8 \cdot 10^8$, für einen rotorischen Freiheitsgrad: $F_R \approx 40$, für einen Freiheitsgrad der Schwingung: $F_S \approx 1$. (Auf eine genaue Berechnung der Freiheitsgrade wurde verzichtet, da die Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten nach Gl. 16 doch nur eine Näherung darstellt.)

Damit wird:

$$\frac{F_{\text{Na2O}}^+}{F_{\text{Na}} F_{\text{O2}}} \approx 0,2 \cdot 10^{-26}$$

Mit der Boltzmannschen Konstante $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad}$, dem Plankschen Wirkungsquantum $h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec}$ und der obigen Strahltemperatur wird:

$$\left(\frac{kT}{h} \right) = 2,5 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{sec}}$$

Diese beiden Werte in Gl. 17 eingesetzt und die Einheitskonzentration $\frac{\text{Molekül}}{\text{cm}^3}$ mit der Loschmidtschen Zahl $L = 6,22 \cdot 10^{23}$ in das für den praktischen Gebrauch bequeme Maß mol/lit umgerechnet ergibt für den Häufigkeitsfaktor:

$$H \approx 3 \cdot 10^7 \frac{\text{lit}}{\text{mol sec}}$$

Reagieren freie Atome mit Molekülen, das ist hier der Fall, dann beträgt nach Hirschfelder die Aktivierungsenergie etwa 7 % der Bindungsenergie des Moleküls. Die Bindungsenergie des Sauerstoffs beträgt $117 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$; damit ist die Aktivierungsenergie: $E_v = 8,2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$. Damit, mit der Gaskonstanten $R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol grad}}$ und dem oben berechneten Häufigkeitsfaktor wird der Reaktionsgeschwindigkeitsfaktor nach Gl. 16: $k_v \approx 10^6 \frac{\text{lit}}{\text{mol sec}}$. Da nun, wie schon bemerkt, die Natrium-Reaktion über einen Zwischenzustand (NaO) abläuft, ist der vollständige Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient:

$$k_{vw} = \frac{1}{2} \cdot 10^6 = 0,5 \cdot 10^6 \frac{\text{lit}}{\text{mol sec}}$$

Für das aus dem Zwischenprodukt (NaO) und Natrium sich bildendem Natriumoxyd gilt folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung:

$$19.) \quad \frac{d \overline{Na_2O}}{dt} = k_{vw} \overline{Na}^+ \overline{NaO}^+$$

Die Sauerstoffkonzentration der Luft beträgt: $\overline{O_2} = 0,94 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$.

Nimmt man den Extremfall an, es befinde sich im Natriumdampfstrahl-Luftgemisch soviel Natrium, daß der gesamte, im Strahl befindliche Sauerstoff reagieren kann, dann beträgt die Natriumkonzentration $\overline{Na} = 3,76 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$. Damit ist nach den Reaktionsgleichungen (Gl. 12) : $\overline{Na}^+ = 1,88 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$ und $\overline{NaO}^+ = 1,88 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$. Diese Werte mit dem obigen Geschwindigkeitskoeffizienten in Gl. 19 eingesetzt, ergibt folgende Natriumoxyd-Reaktionsrate:

$$\frac{d Na_2O}{dt} = 1,77 \cdot 10^2 \frac{\text{mol}}{\text{lit sec}}$$

Nach der Reaktionsgleichung (Gl. 2) ist in dem betrachteten Reaktionsgebiet nach der vollständigen Verbrennung die Natriumoxydkonzentration doppelt so hoch wie es die ursprüngliche Sauerstoffkonzentration war.

Damit beträgt die gesamte Reaktionszeit:

$$t_R = \frac{2 \cdot 0,94 \cdot 10^{-2}}{1,77 \cdot 10^2} \text{ sec} = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ sec} \approx 100 \text{ } \mu\text{sec}$$

Man erkennt hieraus: Der rein kinetische Reaktionsablauf der Natriumdampf-Sauerstoff-Reaktion erfolgt sehr schnell (im μ -sec-Bereich). Es liegt daher die Vermutung nahe, daß nicht der chemische Reaktionsablauf, sondern der wahrscheinlich viel langsamere mechanische Vermischungsprozeß im Strahl die Wärme-freisetzung bestimmt.

4. 1. 2. Die Strahlmechanik (Natriumdampfstrahl)

Der Natriumdampfstrahl ist, abgesehen von sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, kurz nach Leckaustritt voll turbulent. Infolge der turbulenten Bewegung vermischt sich der Strahl mit der umgebenden Luft. Dadurch wird aus der Strahlumgebung Luft mitgerissen. Der Strahl verbreitet sich dadurch stromabwärts; die durch den Strahlquerschnitt transportierte Flüssigkeitsmenge nimmt mit zunehmender Eindringtiefe zu, während die Strahlgeschwindigkeit abnimmt. Für eine gute Vermischung der im Strahl befindlichen Luft mit dem Natriumdampf sorgt die intensive Strahl-turbulenz. Die Wärmefreisetzung wird damit nur durch die pro Zeiteinheit in den Natriumstrahl einfließende Sauerstoffmenge bestimmt. Sie gilt es nun zu berechnen.

Beim Natriumdampfstrahl handelt es sich, strömungstechnisch gesehen, um freie Turbulenz. Alle Probleme der freien Turbulenz haben Grenzschichtcharakter; d. h. geringe Erstreckung in Querrichtung im Vergleich zur Längsrichtung und einen großen Geschwindigkeitsgradienten quer zur Hauptströmungsrichtung. Zur rechnerischen Behandlung kann daher die Prandl'sche Grenzschichtgleichung (vereinfachte Navier-Stokessche-Gleichung) in Verbindung mit der Kontinuitätsgleichung herangezogen werden. Es wird nun von vornherein angenommen, daß es sich beim Natriumdampfstrahl um eine volumbeständige Flüssigkeit handelt. Dichteänderungen werden daher nicht berücksichtigt. Die hier durchgeführten Rechnungen gelten daher nur für Strahlgeschwindigkeiten bis etwa 150 m/sec genügend genau. Der Druck im Dampfstrahl ist konstant nämlich gleich dem Druck seiner Umgebung.

Es wird ein runder (rotationssymmetrischer) stationärer Strahl betrachtet. Damit kann das Problem als ebenes behandelt werden.

Hierfür lautet die Prandl'sche Grenzschichtgleichung:

$$20.) \quad u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial r}$$

und die Kontinuitätsgleichung:

$$21.) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial r} = 0$$

Hierbei ist u die Geschwindigkeitskomponente in x -Richtung (Strahl-längsrichtung), v die Geschwindigkeitskomponente in r -Richtung (Strahlquerrichtung), ρ die Strahldichte und τ die Schubspannung der turbulenten Scheinreibung.

Die Randbedingungen sind:

$$\begin{aligned} \text{für } r = 0 & : v = 0; \quad \frac{\partial u}{\partial r} = 0 \\ \text{für } r = \infty & : u = 0 \end{aligned}$$

Um das Gleichungssystem (Gl. 20 u. 21) integrieren zu können, muß die turbulente Schubspannung τ durch die Hauptbewegung ausgedrückt werden. Dies ist nur durch halbempirische Ansätze möglich. Unter den verschiedenen existierenden Ansätzen eignet sich für den Fall der freien Turbulenz besonders der Prandl'sche Austauschansatz.

Er lautet:

$$22.) \quad \tau = H \cdot \rho \cdot b (u_{\max} - u_{\min}) \frac{\partial u}{\partial r}$$

Hierbei bedeutet b die Breite der Vermischungszone der turbulenten Flüssigkeitsballen (Strahlbreite) und

$$23.) \quad \epsilon = H \cdot b \cdot (u_{\max} - u_{\min})$$

die turbulente Austauschgröße, die über die Strahlbreite b konstant angenommen wird und somit nur von x abhängt. u_{\max} und u_{\min} sind die Maximal- bzw. Minimalgeschwindigkeiten an der Stelle x (in Strahlmitte bzw. Strahlrand). Der Druck im Strahl ist, wie schon bemerkt, annähernd konstant. Daher muß der x -Impuls über den gesamten Strahlquerschnitt integriert unabhängig von x gleich konstant sein.

Damit gilt:

$$24.) \quad I = 2\pi \cdot \rho \cdot \int_0^{\infty} u^2 r dr = \text{const.}$$

Unter der Annahme affiner Geschwindigkeitsprofile (Profile $u(x,r)$) können zur

Deckung gebracht werden, wenn sie mit bestimmten Maßstabsfaktoren dimensionslos gemacht werden), kann man Gl. 24 folgendermaßen schreiben:

$$24 \text{ a) } I = 2\pi \cdot \rho \cdot u_{\max}^2 \cdot b^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{u}{u_{\max}}\right)^2 \cdot \frac{r}{b^2} dr = \text{const.}$$

Faßt man in Gl. 24 a) alle Konstanten zu einer einzigen Z_1 zusammen, so ergibt sich für den Impuls:

$$25.) \quad I = Z_1 \cdot \rho \cdot u_{\max}^2 \cdot b^2$$

Am Strahlrand ist die Längskomponente der Geschwindigkeit (u_{\min}) nahezu null. Damit wird, den Wert von u_{\max} aus Gl. 25 in Gl. 23 eingesetzt und ($H \cdot Z_1$) zu einer neuen Konstanten Z zusammengefaßt:

$$26.) \quad \epsilon = Z \sqrt{\frac{I}{\rho}}$$

Damit wird die Schubspannung (Gl. 22):

$$27.) \quad \tau = Z \cdot \rho \sqrt{\frac{I}{\rho}} \cdot \frac{\partial u}{\partial r}$$

Mit diesem Ansatz für die Schubspannung ergibt sich als Lösung der Gln. 20 und 21 die Längskomponente der Geschwindigkeit zu (Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt durch Einführen einer Stromfunktion und soll im einzelnen hier nicht erörtert werden) $\underline{\underline{2.7}}$:

$$28.) \quad u = \frac{3}{8\pi \cdot Z} \cdot \frac{1}{x} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{3}{64\pi \cdot Z^2} \left(\frac{r}{x}\right)^2}}^2$$

Anmerkung: Diese Gleichung gilt erst nachdem sich das Geschwindigkeitsprofil ausgebildet hat. Dies ist erst bei $x \approx 5 \cdot d$ der Fall (d = Leckdurchmesser).

Der Mengenfluß pro Zeiteinheit durch den Strahlquerschnitt an der Stelle x ist

allgemein:

$$29.) \quad \frac{dq}{dt} = 2\pi \cdot \rho \int_0^{\infty} u r \cdot dr$$

Die Geschwindigkeitskomponente u aus Gl. 28 in Gl. 29 eingesetzt und integriert ergibt:

$$30.) \quad \frac{dq}{dt} = 8\pi \cdot Z \cdot \rho \cdot \sqrt{\frac{I}{\rho}} \cdot x$$

Die Konstante Z ist nur experimentell bestimmbar. Ihr Wert beträgt $Z = 0,021 \sqrt{3}$.

Es sei angenommen, ein Natriumdampfstrahl trete nach einem Reaktorunfall aus dem Core durch einen runden Leckquerschnitt von $G = 10 \text{ cm}^2$ mit einer Anfangsgeschwindigkeit von $u_0 = 100 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$. Damit ist die Tiefe, bei der sich das Geschwindigkeitsprofil ausgebildet hat, $x_1 \approx 5 \cdot d \approx 17,5 \text{ cm}$.

Sieht man den Strahl als beendet an, wenn seine Mittengeschwindigkeit u_{max} auf 1 % der Anfangsgeschwindigkeit abgesunken ist, dann ist die Eindringtiefe (nach Gl. 28) $x_2 = 17,5 \text{ m}$.

Der kinematische Impuls beträgt:

$$\frac{I}{\rho} = G \cdot u_0^2 = 10 \frac{\text{m}^4}{\text{sec}^2}$$

Die Dichte des Natriumstrahles ist: $\rho = 1,2 \frac{\text{kp}}{\text{m}^3}$.

Mit diesen Werten wird nach Gl. 30 der Mengenfluß am Ende des Strahles (bei $x = 17,5 \text{ m}$):

$$\frac{dq}{dt} = 10,3 \frac{\text{kp}}{\text{sec}}$$

Die durch das Leck tretende Flüssigkeitsmenge (reiner Natriumdampf) ist:

$$\frac{dq_{\text{Na}}}{dt} = G \cdot \rho \cdot u_0 = 0,12 \frac{\text{kp}}{\text{sec}} = \frac{5 \text{ mol}}{\text{sec}}$$

Die in den Strahl zwischen $x = 17,5 \text{ cm}$ und $x = 17,5 \text{ m}$ eintretende Sauerstoffmenge ist damit:

$$\frac{dq_{\text{O}_2}}{dt} = 0,22 (10,3 - 0,12) = 2,24 \frac{\text{kp}}{\text{sec}} = 70 \frac{\text{mol}}{\text{sec}}$$

Das bedeutet: Die in den Strahl von der Seite her einströmende Molzahl des Sauerstoffs ist 14-mal größer als die in den Strahl einströmende Natriummolzahl. Dieses Verhältnis bleibt auch für andere Strahlgeschwindigkeiten erhalten, da nach Gl. 30 die zufließende Sauerstoffmenge proportional der Wurzel des Impulses ist; dieser aber wiederum ist proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit.

Hieraus ergibt sich das wichtige Ergebnis:

Die Wärmefreisetzung beim Vorliegen eines Natriumdampfstrahles wird nur durch den pro Zeiteinheit eingespritzten Natriumdampf bestimmt, da die im Strahl vorhandene Sauerstoffmenge in jedem Fall viel größer ist als die Natriummenge. Vorstehend hat sich ergeben, daß die Reaktionszeit sehr kurz ist, damit kann so gerechnet werden, als würde das eingespritzte Natrium augenblicklich reagieren. Damit ist die Reaktionsrate praktisch gleich der Einspritzrate.

Damit ist die pro Zeiteinheit freigesetzte Wärmemenge für den Dampfstrahl:

$$31.) \quad \frac{dQ}{dt} = 104 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \cdot \frac{dq_{\text{Na}}}{dt}$$

Für das obige Beispiel ist damit:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{520 \text{ Kcal}}{\text{sec}}$$

Ein Vergleich dieser freigesetzten Wärmemenge mit dem Lachenbrand ergibt, daß bei einer Lache von $F = 29 \text{ m}^2$ dieselbe Wärmemenge freigesetzt wird.

4. 2. Spritzbrand bei flüssigem Natriumstrahl

Während sich beim gasförmigen Natriumstrahl an der instabilen Grenzschicht Wirbel bilden, die Umgebungsluft in den Strahl hineinziehen, ist dies beim flüssigen Strahl nicht der Fall. Hier entsteht, durch die Reibung an der Grenzschicht Strahl-Umgebungsluft angefacht, zunächst auf der Strahloberfläche eine Wellenbewegung. In den Wellentälern ist die Geschwindigkeit der anströmenden Luft kleiner, auf dem Wellenberg größer als die mittlere Anströmgeschwindigkeit. Damit ist, nach der Bernoullischen Gleichung, der Druck auf dem Wellenberg kleiner als im Tal. Dies führt dazu, daß sich die einzelnen Wellen aufschaukeln. Ab einer bestimmten Amplitudenhöhe können sie von der Oberflächenspannung nicht mehr zurückgetrieben werden. Die Wellen werden instabil und lösen sich ab. Aus den abgelösten Wellen bilden sich Tropfen, die in erster Näherung, die Wellenlänge der abgelösten Wellen als Durchmesser haben. Durch diesen Ablösungsvorgang wird der Strahl letztlich ganz in Tropfen aufgelöst, was eine sehr viel größere Oberfläche gegenüber dem gesunden Strahl ergibt. An dieser so vergrößerten Oberfläche findet dann eine heterogene chemische Reaktion wie beim Lachenbrand statt.

Die Rechnung läuft damit darauf hinaus, die Wellenbewegung am Strahl auf die Instabilität der Wellen zu untersuchen und insbesondere die Wellenlänge und damit die Tropfengröße zu bestimmen. Daraus kann dann die Reaktionsfläche bestimmt und die Wärmefreisetzung nach den Gesetzen der heterogenen Reaktionen berechnet werden.

Die Bewegung des zähen Natriumstrahles wird durch die Navier-Stokessche-Gleichung beschrieben.

Sie lautet (in Vektorform) :

$$32.) \quad \frac{D\mathcal{V}}{Dt} = - \frac{1}{\rho} \cdot \text{grad } p + \nu \cdot \Delta \mathcal{V}$$

Hinzu kommt die Kontinuitätsgleichung. Sie lautet für inkompressible Flüssigkeit:

$$33.) \quad \text{div } \mathcal{V} = 0$$

Hierbei ist ρ die Dichte, p der Druck, ν die kinematische Zähigkeit, Δ der

Laplace-Operator. $\frac{Dk}{Dt}$ bedeutet die substantielle, d. h. die auf ein Masseteilchen bezogene Beschleunigung und ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$34.) \quad \frac{Dk}{Dt} = \frac{\partial k}{\partial t} + k \cdot (\text{grad})k$$

Hierbei bedeutet $k(\text{grad})k$ den Beschleunigungsanteil, der dadurch entsteht, daß Flüssigkeitsteilchen an Orte mit anderer Geschwindigkeit kommen und $\frac{\partial k}{\partial t}$ den Beschleunigungsanteil, der durch die zeitliche Änderung des Strömungszustandes am Orte selbst entsteht. Die Navier-Stokessche-Gleichung kann bis jetzt nicht allgemein integriert werden; es existiert bis jetzt für keine der bekannten Strömungsarten von ihr eine vollständige Lösung. Man ist daher, wenn man zu einer Lösung des vorliegenden Problems kommen will, von vornherein gezwungen, die Gleichung zu vereinfachen.

Physikalisch stellt die Navier-Stokessche-Gleichung für jeden Augenblick das Gleichgewicht der an einem Flüssigkeitsteilchen angreifenden Kräfte dar. Die auf der rechten Seite der Gl. 32 stehenden Glieder $\text{grad } p$ und $\rho \cdot \nu \cdot \Delta k$ stellen die Druckkraft bzw. die Reibungskraft dar. Die auf der linken Seite der Gleichung stehenden Glieder $\rho \left(\frac{\partial k}{\partial t} + k(\text{grad})k \right)$ stellen die Beschleunigungs-, bzw. Trägheitskräfte dar. In vielen Fällen überwiegen die Trägheitskräfte (bei großen Strömungsgeschwindigkeiten oder kleinen Zähigkeiten, also bei großen Reynoldsen Zahlen), oder die Reibungskraft (bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten oder großen Zähigkeiten, also bei kleinen Reynoldsen Zahlen). Damit kann im einen oder anderen Fall die einen oder anderen Glieder in der Navier-Stokesschen-Gleichung vernachlässigt werden. Nun ist die Zähigkeit von Natrium bei 500°C (diese Temperatur soll hier zugrunde gelegt werden) verhältnismäßig klein, so daß, wenn man eine untere Strahlgeschwindigkeitsgrenze festlegen würde, der Fall der großen Reynoldsen Zahl gegeben wäre. Trotzdem kann hier das Reibungsglied nicht vernachlässigt werden und zwar aus folgendem Grund: Es sollen hier die physikalischen Vorgänge in der Grenzschicht Strahl-Umgebungsluft besonders gut beschrieben werden. Dies setzt aber voraus, daß die Randbedingungen wirklichkeitsgetreu in die Rechnung eingesetzt werden. Die Randbedingungen lauten, daß in der Grenzschicht die Geschwindigkeitskomponenten von Luft und Natrium gleich sein müssen. Dies wiederum setzt Haften der Luft auf dem Strahl voraus. Haften ist aber nur bei einer zähen

Flüssigkeit möglich, daher darf hier die Zähigkeit und damit das Reibungsglied nicht vernachlässigt werden. Man ist daher gezwungen, nach einer anderen Vereinfachung der Navier-Stokesschen-Gleichung zu suchen. Abschätzungen ergeben, daß mit den für Natrium gültigen Werten der Zähigkeit, der Oberflächenspannung und der Dichte die Amplituden der Wellen klein sein werden gegen die Wellenlänge. Damit ist der nichtlineare Beschleunigungsanteil $\lambda(\text{grad})\lambda$ in Gl. 34 klein gegen $\frac{\partial \lambda}{\partial t}$ und kann damit gegen diesen vernachlässigt werden.

Damit lautet die Navier-Stokessche-Gleichung (Gl. 32)

$$35.) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial t} = - \frac{1}{\rho} \cdot \text{grad } p + \nu \cdot \Delta \lambda$$

Es wird nun wieder ein runder Natriumstrahl angenommen; daher ist es zweckmäßig, die verwendeten Gleichungen in Zylinderkoordinaten umzuformen.

Damit lautet:

die Navier-Stokessche-Gleichung (Gl. 35) :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial (r \cdot \frac{\partial u}{\partial r})}{\partial r} \right]$$

35 a) {

$$\frac{\partial v}{\partial t} = - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left[\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial (\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial (rv)}{\partial r})}{\partial r} \right]$$

die Kontinuitätsgleichung (Gl. 33) :

$$36.) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial (rv)}{\partial r} = 0$$

Hierbei ist u die Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung (Strahlhaupttrichtung) und v die Geschwindigkeitskomponente in r-Richtung (Querkomponente).

Das Gleichungssystem (Gl. 35 a und 36) ist linear, daher lassen sich die Gesamtlösungen additiv aus Teillösungen zusammensetzen. Die Geschwindigkeitskomponenten

setzen sich zusammen aus einem Anteil der idealen (reibungsfreien) Flüssigkeit und einem Anteil, der die Zähigkeit berücksichtigt.

Damit setzen sich die allgemeinen Lösungen der Gln. 35 a und 36 folgendermaßen zusammen:

$$37.) \quad \begin{cases} u = u_1 + u_2 \\ v = v_1 + v_2 \end{cases}$$

Hierbei bedeutet der Index 1 Geschwindigkeitskomponenten der idealen Flüssigkeit, 2 Zusatzkomponenten als Folge der Zähigkeit.

Der ideale, reibungsfreie Anteil der Strömung ist wirbelfrei, daher existiert für ihn ein Geschwindigkeitspotential ϕ , welches der Potentialgleichung $\Delta\phi = 0$ genügt. In Zylinderkoordinaten geschrieben:

$$38.) \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(r \frac{\partial \phi}{\partial r})}{\partial r} = 0$$

Für die Geschwindigkeitskomponenten der idealen Flüssigkeit gilt:

$$39.) \quad u_1 = \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad ; \quad v_1 = \frac{\partial \phi}{\partial r}$$

Die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskomponenten u_2 und v_2 , die die Zähigkeit berücksichtigen, ist durch die Kontinuitätsgleichung (Gl. 36) gegeben.

Nach ihr gilt:

$$40.) \quad \frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(r \cdot v_2)}{\partial r} = 0$$

Diese Gleichung wird von folgenden Ansätzen erfüllt:

$$41.) \begin{cases} u_2 = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial r} \\ v_2 = -\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} \end{cases}$$

Hierbei ist Ψ , ebenfalls wie das Potential, eine Funktion des Ortes und der Zeit.

Setzt man die Geschwindigkeitskomponenten von Gl. 41 und Gl. 39 unter Beachtung von Gl. 37 in die Gl. 35 a ein und beachtet, daß $\Delta u_1 = \frac{\partial \Delta \phi}{\partial x} = 0$ und $\Delta v_1 = \frac{\partial \Delta \phi}{\partial r} = 0$ ist, so erhält man für Ψ folgende Differentialgleichung:

$$42.) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} = \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Die Potentialgleichung (38) etwas anders geschrieben lautet:

$$43.) \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial r} = 0$$

Es ist nun von vornherein angenommen, daß der Strahldurchmesser groß ist gegen die Wellenamplituden. Damit handelt es sich um, auf der Strahloberfläche fortschreitende, ebene Wellenzüge. Die Ortsabhängigkeit der Wellen ist daher trigonometrisch $\underline{\sqrt{A \cdot \cos(kx)}}$ oder was dasselbe aber bequemer ist, exponentiell imaginär anzusetzen. Die Zeitabhängigkeit der Wellen wird rein periodisch mit dem Faktor $e^{i\omega t}$ angesetzt.

Damit können für die Gln. 42 und 43 folgende Lösungsansätze gemacht werden:

$$44.) \quad \Psi = \psi(r) \cdot e^{i(kx + \omega t)}$$

$$45.) \quad \phi = \phi(r) \cdot e^{i(kx + \omega t)}$$

Hierbei ist k die Wellenzahl und ω die Kreisfrequenz.

Gl. 44 in Gl. 42 und Gl. 45 in Gl. 43 eingesetzt ergibt folgende zeitfreie Gleichungen:

$$46.) \frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} - \frac{1}{r} \cdot \frac{d\psi(r)}{dr} - \left(k^2 + \frac{\omega}{v}\right) \psi(r) = 0$$

$$47.) \frac{d^2 \phi(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{d\phi(r)}{dr} - k^2 \phi(r) = 0$$

Dies sind zwei Bessel'sche Differentialgleichungen. Die allgemeine Lösung der Gl. 46 lautet:

$$48.) \psi(r) = r \{ C_2 \cdot I_1(lr) + C_4 \cdot K_1(lr) \}$$

mit

$$49.) l^2 = \left(k^2 + \frac{\omega}{v}\right)$$

Die allgemeine Lösung der Gl. 47 lautet:

$$50.) \phi(r) = C_1 \cdot I_0(kr) + C_3 K_0(kr)$$

Hierbei sind C_1 , C_2 , C_3 und C_4 Konstanten, I_0 und I_1 sind modifizierte Besselfunktionen erster Art nullter bzw. erster Ordnung, K_0 und K_1 sind modifizierte Besselfunktionen zweiter Art nullter bzw. erster Ordnung. Die Besselfunktionen K_0 und K_1 sind für $r = 0$ nicht endlich; da aber für $r = 0$ (Strahlmitte) eine endliche Geschwindigkeit herrscht, können K_0 und K_1 keine Lösung des Problems sein.

Damit lauten die Lösungen von Gl. 42 und 43:

$$51.) \psi = C_2 \cdot r \cdot I_1(lr) \cdot e^{i(kx + \omega t)}$$

$$52.) \phi = C_1 \cdot I_0(kr) \cdot e^{i(kx + \omega t)}$$

Mit den Ableitungen $\frac{\partial \phi}{\partial x}$, $\frac{\partial \phi}{\partial r}$, $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ und $\frac{\partial \psi}{\partial r}$ ergeben sich unter Berücksichtigung der Gln. 41, 39 und 37 die Geschwindigkeitskomponenten zu:

$$53.) \quad u = \left\{ ik \cdot C_1 \cdot I_0(kr) + C_2 \int \frac{I_1(lr)}{r} + 1 \cdot I_1'(lr) \right\} e^{i(kx + \omega t)}$$

$$54.) \quad v = \left\{ k \cdot C_1 \cdot I_0(kr) - ik \cdot C_2 I_1(lr) \right\} e^{i(kx + \omega t)}$$

Als Randbedingungen werden später die in der Grenzschicht wirkenden Spannungen und Drücke benötigt.

Druck im Strahl:

Der Druck im Strahl hängt mit dem Potential ϕ durch die verallgemeinerte Bernoullische Gleichung zusammen. Vernachlässigt man dort das Schwerepotential und, wegen der zu erwartenden kleinen Amplituden der Wellen, das Geschwindigkeitsglied, dann ist der Druck gegeben durch:

$$55.) \quad p = -\rho \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t}$$

Gl. 52 nach t differenziert und in Gl. 55 eingesetzt ergibt:

$$56.) \quad p = -\rho \cdot \omega \cdot C_1 \cdot I_0(kr) e^{i(kx + \omega t)}$$

Normalspannung des Zähigkeits-Spannungstensors:

Die Normalspannung ist allgemein gegeben durch:

$$57.) \quad p_{rr} = -p + 2\rho \cdot \nu \frac{\partial v}{\partial r}$$

Gl. 54 nach r differenziert und mit Gl. 56 zusammen in Gl. 57 eingesetzt ergibt:

$$58.) \quad p_{rr} = 2\rho\nu \int \frac{\omega C_1}{2\nu} I_0(kr) - k^2 \cdot C_1 \cdot I_1'(kr) - ikl C_2 I_1(lr) \int e^{i(kx + \omega t)}$$

Tangentialspannung des Zähigkeitsspannungstensors:

Die Tangentialspannung auf der Strahloberfläche ist allgemein gegeben durch:

$$59.) p_{rx} = \rho \cdot v \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) r = a \approx 0$$

Wegen der zu erwartenden kleinen Amplituden, kann sie null gesetzt werden. a ist hierbei der Strahlradius.

Die Geschwindigkeitskomponenten (Gl. 53 und 54) nach r bzw. x differenziert und in Gl. 59 eingesetzt ergibt:

$$60.) C_1 = C_2 \frac{I_1(1a) (1^2 + k^2)}{2 ik^2 \cdot I_1(ka)}$$

Oberflächenspannung:

Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ist allgemein gegeben durch (in Zylinderkoordinaten) :

$$61.) p_\theta = - \frac{\theta}{a^2} \cdot \left(\mu + a^2 \cdot \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} \right)$$

Hierbei ist θ die Oberflächenspannung in Ruhelage und μ die Verrückung der Oberflächenteilchen aus der Ruhelage (Auslenkung).

Die Auslenkung μ ist durch das Zeitintegral der Quergeschwindigkeit gegeben.

Damit gilt:

$$62.) \mu = \int v_{r=a} \cdot dt$$

v aus Gl. 54 eingesetzt, nach t integriert und in Gl. 61 eingesetzt ergibt:

$$63.) p_\theta = - \frac{\theta}{a^2} (1 - k^2 \cdot a^2) \mu$$

mit:

$$64.) \mu = \frac{ik}{\omega} \left[-i C_1 \cdot I_1(ka) - C_2 I_1(1a) \right] e^{i(kx + \omega t)}$$

Damit sind die physikalischen Vorgänge am Strahl mathematisch beschrieben.

Die Umgebungsluft:

Durch die Haftung an der Strahloberfläche wird die Umgebungsluft mitbewegt. Wenn man von kleinen Randwirbeln absieht, stellt die gesamte mitbewegte Luft ein wirbelfreies Strömungsgebiet dar. Es handelt sich damit hier um eine Potentialströmung, welche ein Geschwindigkeitspotential ψ besitzt.

Da der Strahl als zeitlich konstant angenommen wird, gilt die zeitfreie Potentialgleichung (in Zylinderkoordinaten) :

$$65.) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \left(r \cdot \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)}{\partial r} = 0$$

Zur Bestimmung des Potentials wird der Einfachheit halber angenommen, der Strahl (die Flüssigkeit mit der größeren Dichte) befinde sich in Ruhe und die Luft, weit vom Strahl entfernt, die normalerweise in Ruhe ist, bewege sich mit der Strahl-anfangsgeschwindigkeit u_0 . Am Gesamtsystem ändert sich dadurch nichts; nur sind dann die Geschwindigkeitskomponenten den negativen Ableitungen des Potentials $(u_L = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, v_L = -\frac{\partial \psi}{\partial r})$.

Damit kann für das Potential folgender Ansatz gemacht werden:

$$66.) \psi = -u_0 \cdot x + \psi(r) e^{i(kx + \omega t)}$$

Diesen Ansatz in die Potentialgleichung (Gl. 65) eingesetzt, ergibt folgende Besselsche Differentialgleichung:

$$67.) \frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{d\psi(r)}{dr} - k^2\psi(r) = 0$$

Diese Gleichung hat die allgemeine Lösung:

$$68.) \psi(r) = A \cdot I_0(kr) + B \cdot K_0(kr)$$

Die Besselfunktion $I_0(kr)$ ist für $r \rightarrow \infty$ nicht endlich. Für $r \rightarrow \infty$ muß aber das Potential einen endlichen Wert, nämlich null besitzen, daher kann $I_0(kr)$ keine Lösung sein.

Damit wird das Potential der Umgebungsluft:

$$69.) \psi = -u_0 \cdot x + B \cdot K_0(kr) e^{i(kx + \omega t)}$$

Daraus ergeben sich dann die Luftgeschwindigkeitskomponenten zu:

$$70.) u_L = -\frac{\partial\psi}{\partial x} = u_0 - ik B \cdot K_0(kr) e^{i(kx + \omega t)}$$

$$71.) v_L = -\frac{\partial\psi}{\partial r} = -k \cdot B \cdot K_0(kr) e^{i(kx + \omega t)}$$

Der Luftdruck:

Der Luftdruck hängt wieder mit dem Potential über die verallgemeinerte Bernoulli'sche Gleichung zusammen.

Damit ist (das Schwerepotential vernachlässigt) :

$$72.) P_L = \rho_L \cdot \frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{1}{2} \cdot \rho_L \int u_L^2 + v_L^2$$

Hierbei ist ρ_L die Luftdichte.

Wegen der kleinen Amplituden der Wellen ist die Querkomponente der Geschwindigkeit v_L klein gegen die Längskomponente u_L und kann damit vernachlässigt werden.

Das Potential (Gl. 69) nach t abgeleitet und in Gl. 72 zusammen mit u_L aus Gl. 70 eingesetzt ergibt:

$$73.) P_L \approx \rho_L \cdot B \cdot K_0(kr) \cdot (\omega + ik \cdot u_0) e^{i(kx + \omega t)}$$

Hierbei sind die quadratischen Glieder von $(u_L)^2$ vernachlässigt. u_0^2 weil es konstant ist und es hier auf eine Konstante nicht ankommt, $B^2 \cdot k^{20} \cdot K_0^2$ wegen der kleinen Amplitude B im Quadrat.

Bestimmung des Amplitudenfaktors B :

Der Exponent $(ikx + i\omega t)$ gibt den Phasenwinkel der Wellen; damit kann für die Auslenkung μ der Teilchen aus der Ruhelage ebenfalls folgender Ansatz gemacht werden:

$$74.) \mu = \mu_0 \cdot e^{i(kx + \omega t)}$$

Die Querkomponente v auf der Strahloberfläche ist gleich der substantiellen, d. h. auf ein Masseteilchen bezogenen zeitlichen Ableitung der Auslenkung (vollständige Ableitung von μ nach t).

Damit gilt:

$$75.) v_L(r=a) = \frac{d\mu}{dt} = \frac{\partial \mu}{\partial t} + u_L(r=a) \cdot \frac{\partial \mu}{\partial x}$$

Gl. 74 Gl. 75 entsprechend differenziert und den erhaltenen Ausdruck mit der Querkomponenten v_L aus Gl. 71 gleichgesetzt und nach B aufgelöst ergibt:

$$76.) B = - \frac{\omega + ik \cdot u_0}{k} \frac{\mu_0}{K_0(ka)}$$

Das vorstehende Gleichungssystem (Gl. 53 bis Gl. 76) enthält die vier Unbekannte: C_1 , C_2 , μ_0 und ω . Sie können aus den Randbedingungen bestimmt werden.

Randbedingungen:

Wegen der Haftung der Luft am Strahlrand müssen die Geschwindigkeitskomponenten von Luft und Strahl gleich sein.

Damit gilt:

$$77.) \left\{ \begin{array}{l} u_L = u_S \\ v_L = v_S \end{array} \right\} \text{ für } r = a$$

Als weitere Randbedingung kommt hinzu, daß die Normalkomponenten der Drücke und Spannungen am Strahlrand im Gleichgewicht stehen müssen. Ferner ist, wie schon bemerkt, die Tangentialkomponente des Schubspannungstensors annähernd null.

Damit gilt:

$$78.) \left\{ \begin{array}{l} p_{rr} = p_\theta + p_L \\ p_{rx} = 0 \end{array} \right\} \text{ für } r = a$$

Setzt man die entsprechenden Werte des vorstehenden Gleichungssystems in die Randbedingungen ein, so erhält man vier Gleichungen, aus denen drei der Konstanten eliminiert werden können.

Eliminiert man die Konstanten C_1 , C_2 und μ so erhält man für ω folgende Gleichung:

$$79.) \omega^2 + 2\nu k^2 \int \frac{I_1(ka)}{I_0(ka)} - \frac{2k \cdot 1}{(1^2 + k^2)} \cdot \frac{I_1(ka) \cdot I_1(1a)}{I_0(ka) \cdot I_1(1a)} \int \cdot \omega =$$

$$\frac{\theta \cdot k}{\rho \cdot a^2} (1 - a^2 k^2) \cdot \frac{I_1(ka) (1^2 - k^2)}{I_0(ka) (1^2 + k^2)} + \frac{\rho_L \cdot k^2 \cdot u_o^2}{\rho} \cdot \frac{K_0(ka) \cdot I_a(ka)}{K_1(ka) \cdot I_0(ka)}$$

Abschätzungen haben ergeben, daß mit der für Natrium (bis 500°C) gültigen Oberflächenspannung und Dichte die Wellenlänge um ein Zentimeter herum liegen wird. Damit liegt die Wellenzahl k etwa zwischen vier und sechs.

Es wird nun von vornherein angenommen, daß der Strahlradius mindestens einige Zentimeter beträgt. Damit sind die Argumente der Besselfunktionen (ka) und (la) groß gegen eins. Damit wird: $I_0(ka) \approx I_1(ka) \approx I_0(la) \approx I_1(la) \approx I_1(la) \approx K_0(ka) \approx K_1(ka)$. Damit können die Besselfunktionen in Gl. 79 herausgekürzt werden.

Die kinematische Zähigkeit von Natrium bei 500°C beträgt $\nu = 0,25 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$. Mit diesem Wert und den zu erwartenden Wellenzahlen ist der Faktor von ω in Gl. 79 klein gegen eins. Damit kann in dieser Gleichung das lineare Glied von ω gegen das quadratische vernachlässigt werden. Mit den zu erwartenden Wellenzahlen ist die Frequenz ω mindestens zweistellig. Damit ist nach Gl. 49: $\frac{\omega}{\nu} \gg k^2$. Daraus folgt $1 \gg k$. Damit ist $\frac{1^2 - k^2}{1^2 + k^2} \approx 1$. Das Strahlradiusquadrat a^2 multipliziert mit dem Quadrat der Wellenzahl k^2 ist groß gegen eins. Damit kann 1 gegen $a^2 k^2$ in Gl. 79 vernachlässigt werden.

Damit ergibt sich aus Gl. 79:

$$80.) \quad \omega = \sqrt{\frac{\rho_L \cdot k^2 \cdot u_o^2 - \theta \cdot k^3}{\rho}}$$

Aus dem periodischen Zeitansatz $e^{i\omega t}$ (in Gl. 44 und 45) geht hervor, daß eine Welle nur dann existiert, wenn ω imaginär ist. Die Welle ist also instabil, was damit Ablösen von der Strahloberfläche bedeutet, wenn " ω " reell wird. Aus Gl. 80 ergibt sich damit die Bedingung für das Ablösen der Wellen:

$$81.) \quad k \leq \frac{\rho_L \cdot u_o^2}{\theta}$$

Alle Wellen sind also instabil, deren Wellenzahl dieser Bedingung genügt.

Damit ist unter den sich ablösenden Wellen die kleinste vorkommende Wellenlänge und damit der kleinste auftretende Tropfendurchmesser:

$$82.) \quad \lambda_{\min} = D_{\min} = \frac{2 \pi}{k_{\max}} = \frac{2 \pi \theta}{\rho_L \cdot u_o^2}$$

Damit ist der kleinste von der Ablösung her vorkommende Tropfendurchmesser bestimmt.

Es lösen sich aber alle Wellen ab, deren Wellenzahl der Bedingung in Gl. 81 genügt. Damit treten auch noch andere (größere) Wellenlängen und damit größere Tropfendurchmesser auf.

Es ist hier nun noch der maximal auftretende Tropfendurchmesser zu bestimmen. Aus dem kleinsten und dem größten kann dann ein Mittelwert gebildet werden.

Die maximale Tropfengröße:

Es können sich die verschiedensten Wellen ablösen, wenn nur ihre Wellenzahl der Gl. 81 genügt. Damit können auch die verschiedensten Tropfengrößen auftreten. Ab einer bestimmten Tropfengröße sind sie aber nicht mehr stabil und werden zu kleineren zerblasen. In der Tat liegen die Verhältnisse folgendermaßen: Auf die abgelösten Tropfen wirkt der Staudruck; diesem entgegen steht der Kapilarendruck des Tropfens. Der Staudruck sucht nun die Tropfen platt zu drücken. Ab einer bestimmten Tropfengröße gelingt dies. Aus den plattgedrückten Tropfen entstehen dann eine Art Hüte, deren Boden schließlich durchgedrückt werden. Dieses so entstandene tennisringförmige Gebilde wird dann zu kleineren Tropfen zersprengt. Dadurch kann bei einer bestimmten Tropfengeschwindigkeit nur eine bestimmte maximale Tropfengröße auftreten. Alle größeren Tropfen, die aus einer abgelösten Welle entstehen, werden in der oben genannten Weise zerblasen.

Der an einem Flüssigkeitstropfen angreifende Staudruck ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$83.) p_{St} = c_1 \cdot \rho_L \cdot u_o^2$$

Der Kapilarendruck am deformierten Tropfen ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$84.) p_K = c_2 \cdot \frac{\sigma}{D}$$

Hierbei sind c_1 und c_2 Konstanten.

Durch Gleichsetzen beider Ausdrücke (Gl. 83 und 84) im Staupunkt des Tropfens und Auflösen nach dem Tropfendurchmesser D ergibt:

$$85.) D_{\max} = \text{Zahl} \cdot \frac{\theta}{\left(\rho_L \cdot \frac{u_o^2}{2}\right)}$$

Die Zahl ergab sich aus Versuchen; es wurden gefunden: Zahl = 7,7 $\sqrt[4]{4}$. Damit ist nun auch der maximal mögliche Tropfendurchmesser als Funktion der Tropfen- bzw. Strahlgeschwindigkeit gefunden. Es ist möglich, daß sich aus den zerblasenen Tropfen auch Tropfen mit kleinerem Durchmesser als dem nach Gl. 85 bilden. Die Mehrzahl wird aber etwa diesen Durchmesser besitzen. Der mittlere Tropfendurchmesser des aufgelösten Strahles kann damit aus einem Mittelwert der Gln. 82 und 85 gebildet werden.

Damit ist der mittlere Tropfendurchmesser des aufgelösten Strahles:

$$86.) D = \frac{D_{\min} + D_{\max}}{2}$$

Als Beispiel sei angenommen: Nach einem schweren Reaktorunfall trete ein Natriumstrahl aus dem Core durch ein Leck im Reaktordeckel in das obere Containment ein. Der runde Leckquerschnitt betrage $G = 10 \text{ cm}^2$, die Strahlgeschwindigkeit $u_o = 15 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$ (etwa die Geschwindigkeit eines starken Wasserleitungsstrahls). Die Luftdichte beträgt $\rho_L = 0,125 \cdot 10^{-2} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$, die Oberflächenspannung von Natrium bei 500°C : $\theta = 152 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$. Damit wird der kleinste aus der Strahlablösung entstehende Tropfendurchmesser nach Gl. 82:

$$D_{\min} = \frac{2\pi\theta}{\rho_L \cdot u_o^2} = 0,34 \text{ cm}$$

Nach Gl. 85 ergibt sich ein maximaler Tropfendurchmesser von:

$$D_{\max} = 7,7 \cdot \frac{\theta}{\left(\rho_L \cdot \frac{u_o^2}{2}\right)} = 0,84 \text{ cm}$$

Damit beträgt der mittlere Tropfendurchmesser nach Gl. 86 :

$$D_m = 0,59 \text{ cm}$$

Die resultierende Reaktionsoberfläche ist gegeben durch:

$$87.) F(t) = F_1(t) - F_2(t)$$

Hierbei ist F_1 die Fläche, die durch das Einspritzen entsteht, F_2 die Fläche, die infolge der Verbrennung wieder verschwindet. Überschlagsrechnungen haben ergeben, daß F_2 gegen F_1 klein und daher vernachlässigbar ist.

Wenn das pro Zeiteinheit in den Reaktionsraum eintretende Natriumvolumen \dot{v}_1 ist, dann ist die pro Zeiteinheit entstehende Reaktionsoberfläche:

$$88.) \dot{F}_1 = \frac{\dot{v}_1 \cdot 4\pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^2}{\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_m}{2}\right)^3} = c$$

Damit ist die Reaktionsfläche als Funktion der Zeit:

$$89.) F(t) = c \cdot t$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung der heterogenen Natriumoxyd-Reaktion lautet (nach Gl. 5) :

$$90.) \frac{d \text{Na}_2\text{O}}{dt} = k \cdot F(t) \cdot (O_{20} - O_2)$$

und

$$91.) \frac{d O_2}{dt} = \frac{k}{2} \cdot F(t) \cdot (O_{20} - O_2)$$

Gl. 91 integriert, den erhaltenen Ausdruck für $O_2(t)$ in Gl. 90 eingesetzt und diese integriert ergibt die Natriumoxydbildung als Funktion der Zeit mit dem Reaktions-

geschwindigkeitskoeffizienten k und der pro Zeiteinheit entstehenden Reaktionsfläche c als Parameter.

Es ergibt sich:

$$92.) \quad \text{Na}_2\text{O} (t) = 2 \text{O}_{20} \cdot \sqrt{1 - e^{-\frac{kc}{4} \cdot t^2}}$$

Mit den obigen Werten der Strahlgeschwindigkeit, dem mittleren Tropfendurchmesser und dem Leckquerschnitt ist die pro Zeiteinheit entstehende Reaktionsoberfläche nach Gl. 88 :

$$c = 15,2 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

Setzt man diesen Wert zusammen mit dem früher berechneten heterogenen Geschwindigkeitskoeffizient $k = \frac{1,45 \cdot 10^{-5}}{\text{O}_{20}} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$ in Gl. 92 ein, dann ist die für diesen Fall im Na-2-Containment ($\text{O}_{20} = 150 \cdot 10^3 \text{ mol}$) z. B. nach 100 sec entstandene Molzahl:

$$\text{Na}_2\text{O} (100) = 10,5 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

Damit ist die (nach 100 sec) freigesetzte Wärmemenge:

$$Q_{\text{Sp}} (100) = 104 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \cdot 10,5 \cdot 10^3 \text{ mol} = \underline{\underline{10,9 \cdot 10^5 \text{ Kcal}}}$$

Zum Vergleich wird beim Lachenbrand mit einer Lache von $F = 39 \text{ m}^2$ nach $t = 100 \text{ sec}$ folgende Wärmemenge freigesetzt (nach Gl. 10 a) :

$700 \frac{\text{Kcal}}{\text{sec}} \cdot 100 \text{ sec} = 0,7 \cdot 10^5 \text{ Kcal}$. Man erkennt hieraus, um wieviel gefährlicher der Spritzbrand eines flüssigen Natriumstrahls gegenüber dem Lachenbrand ist.

Die Berechnung der Wärmefreisetzung nach Gl. 92 ist wegen des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k unsicher. Für die obige Berechnung wurde der für die ruhende Lache gültige Geschwindigkeitskoeffizient verwendet. Die Geschwindigkeitskoeffizienten heterogener Reaktionen sind aber, wie schon erwähnt, durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs auf die Reaktionsfläche bestimmt. Man kann sich gut vorstellen, daß diese Diffusionsgeschwindigkeit auf die bewegte Strahlober-

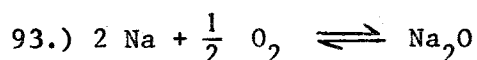
fläche eine andere ist als auf die ruhende Fläche. Der Bedeutung der hier freigesetzten Wärmemengen entsprechend, wäre es gut, wenn dieser Geschwindigkeitskoeffizient experimentell bestimmt werden würde.

5. Das Gleichgewicht der Natrium-Sauerstoff-Reaktionen

Bei den bisher durchgeführten Brandrechnungen wurde stillschweigend angenommen, die Reaktionen verlaufen immer im Sinne eines Zusammenschlusses von Natrium und Sauerstoff. Der Einfluß der Zustandsgrößen (Druck und Temperatur) auf den Reaktionsablauf wurde immer außer acht gelassen.

Es kann durchaus sein, daß die eine oder andere Zustandsgröße so auf das Reaktionssystem einwirkt, daß die Reaktionen schon frühzeitig zum Stehen kommen, bevor sie den Reaktionsraum z. B. das Containment gefährden können. Die Frage ist also: stellt sich zwischen den Ausgangsstoffen und den Reaktionsprodukten ein chemisches Gleichgewicht ein? Wenn ja, erhebt sich als weitere Frage: welche Stoffmengen wurden bis zum Einstellen dieses Gleichgewichts umgesetzt? Hieraus ergibt sich die freigesetzte Wärmemenge.

Setzt man ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Ausgangsstoffen (Natrium und Sauerstoff) und dem entstandenen Stoff (Natriumoxyd) voraus, kann man schreiben:



Für das Reaktionsgleichgewicht gilt:

$$94.) \quad \frac{\partial \ln K}{\partial p} = - \frac{v}{R T}$$

und

$$95.) \quad \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{W}{R T^2}$$

Hierbei ist K die Gleichgewichtskonstante, v die Volumvergrößerung und W die Wär-

metönung. Aus den Gln. 94 und 95 erkennt man: Der Einfluß des Druckes auf die Bedingung des Gleichgewichts gegen die chemische Reaktion wird durch die entsprechende Volumänderung, der Einfluß der Temperatur durch die bei der Reaktion entstehende Wärme geregelt.

Es sollen hier nun die Verhältnisse nur bis zu einer Temperatur von $T = 1500 \text{ }^\circ\text{K}$ betrachtet werden. Diese Temperatur verursacht im Reaktionsraum einen Druck von etwa 4 atü. Größere Drücke sind ohnehin nicht mehr interessant, da der Reaktionsraum sicher bereits zu Schaden gekommen ist. Wird Natriumdampf in den Reaktionsraum gespritzt, so reagiert er augenblicklich (wie vorstehende Rechnungen ergaben, innerhalb von $\mu\text{-sec}$). Damit wird das Natriumvolumen sofort abgebaut und hat auf die Reaktion keinen Einfluß. Unterhalb $1500 \text{ }^\circ\text{K}$ ist Natriumoxyd fest, sein Volumen kann damit gegen das Gasvolumen vernachlässigt werden. Beim Lachenbrand kann das Volumen des flüssigen Natriums ebenfalls gegen dieses vernachlässigt werden. Damit wird beim Ablauen der Reaktion nach Gl. 93 (bei der Natriumperoxyd-Reaktion ist dies ebenfalls der Fall) das Volumen kleiner d. h. die Volumvergrößerung in Gl. 94 wird negativ. Damit wird die Gleichgewichtskonstante nach Gl. 94 mit wachsendem Druck größer; d. h. ein Druckaufbau begünstigt den Reaktionsablauf. Das Reaktionsgleichgewicht wird demnach nur durch die Temperatur nach Gl. 95 bestimmt. Um diese Gleichung innerhalb eines beliebig großen Temperaturintervalles integrieren zu können, muß die Wärmetönung W als Temperaturfunktion gegeben sein. Diese Beziehung ist durch den Kirchhoffschen Satz gegeben. Setzt man diesen Ausdruck (der hier nicht angegeben werden soll) in Gl. 95 ein und integriert zwischen den Grenzen 0 und T , so ergibt sich nach dem Einsetzen der Gaskonstanten $\bar{\alpha}$, der Umrechnung vom natürlichen Logarithmus in den dekadischen:

$$96.) \quad 4,573 \log K = - \frac{W(T)}{T} + \Delta \Sigma S(T)$$

Hierbei ist $\Delta \Sigma S(T)$ die Entropieänderung des Systems, $S(T)$ die Entropie der einzelnen Stoffe. Die Entropie enthält die durch die Integration der Gl. 95 entstandenen Konstanten. Diese chemischen Konstanten sind nur empirisch zu bestimmen und nicht für alle Stoffe bekannt (z. B. für Na_2O). Nun kommt es aber hier auf keine große Genauigkeit an, die Gleichgewichtskonstante soll nur näherungsweise bestimmt werden. Damit können in Gl. 96 anstelle der Entropien die numerisch bekannten Nor-

malentropien S° (auf 298 $^{\circ}$ K bezogen) eingesetzt werden.

Die Entropieänderung bei Ablauf der Reaktion nach Gl. 93 ist damit:

$$\begin{aligned}\Delta \Sigma S^{\circ} &= 2 S^{\circ}_{\text{Na}} + 0,5 \cdot S^{\circ}_{\text{O}_2} - S^{\circ}_{\text{Na}_2\text{O}} = (2 \cdot 12,2 + 0,5 \cdot 49,03 - 17,4) \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = \\ &= 31,5 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Die Wärmetönung bei 298 $^{\circ}$ K beträgt $W = - 104 \cdot 10^3$ cal.

Diese Werte in Gl. 96 eingesetzt ergibt (bei $T = 1500$ $^{\circ}$ K) :

$$\log K \approx 22 \quad \text{und} \quad K \approx 10^{22}$$

In dem Reaktionssystem liegt Natrium flüssig und Natriumoxyd fest vor; ihr Partialdruck ist damit bei der betreffenden Temperatur durch den Sättigungsdruck festgelegt und tritt damit im Massenwirkungsgesetz nicht auf.

Damit lautet das Massenwirkungsgesetz hier:

$$97.) \quad K = \frac{1}{P_{\text{O}_2}}$$

Hierbei ist P_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck. Gleichgewicht herrscht damit hier nur bei einem ganz bestimmten Sauerstoffdruck, oberhalb dessen die Oxydation fortschreitet, unterhalb dessen das Oxyd wieder zerfällt.

Mit der obigen Gleichgewichtskonstanten ist der Zersetzungsdruck:

$$P_{\text{O}_2} = 10^{-22} \text{ atm}$$

Bei diesem kleinen Zersetzungsdruck ist das Gleichgewicht völlig zugunsten der Oxydbildung verschoben. Das bedeutet: die Natrium-Sauerstoff-Reaktion läuft nahezu vollständig ab. Ein vorzeitiger Stillstand ist daher nicht zu erwarten.

6. Zusammenfassung

Es werden Temperatur- und Druckanstieg im Containment eines natriumgekühlten Reaktors als Folge von Natriumbränden, die aus schweren Reaktorunfällen entstehen können, untersucht. Als Modell wurde das Containment des Na-2-Reaktors verwendet.

Es können drei Arten von Natriumbränden auftreten, nämlich ein Lachenbrand, ein Spritzbrand, bei dem der Natriumstrahl dampfförmig und ein Spritzbrand, bei dem der Natriumstrahl flüssig ist.

Die beim Ablauf der einzelnen Brandfälle auftretenden Temperaturen und Drücke im Containment hängen von der pro Zeiteinheit freigesetzten Wärmemenge ab. Diese wiederum ist proportional den Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich aus dem rein kinetischen Ablauf und dem Vermischungsprozeß der reagierenden Stoffe (Natrium, Sauerstoff und Wasserdampf) bzw. dem Diffusionsprozeß der gasförmigen Stoffe (Sauerstoff und Wasserdampf) auf den flüssigen Stoff (Natrium) zusammen.

Es zeigt sich, daß beim Lachenbrand die chemischen Reaktionen verhältnismäßig langsam ablaufen, so daß selbst bei größeren Natriumlachen nur kleine Temperatur- und Druckanstiege im Containment zu erwarten sind.

Die Rechnungen ergaben, daß bei einer Natriumlache von 39 m^2 in der Zeiteinheit 700 Kcal freigesetzt werden. Damit bleibt die Temperatur im Containment unter 300°C und der Druck unter 1 atü.

Liegt nach einem Reaktorunfall ein Natriumdampfstrahl vor, so wird die Wärmefreisetzung nur durch die pro Zeiteinheit in den Reaktionsraum eintretende Natriummolzahl bestimmt. Da die Dampfstrahldichte verhältnismäßig klein ist, muß, um eine größere Energiemenge freizusetzen, entweder das Leck verhältnismäßig groß oder die Dampfgeschwindigkeit hoch sein.

Bei einer z. B. angenommenen Leckgröße von 10 cm^2 und einer Strahlgeschwindigkeit von 100 m/sec ergab sich eine freigesetzte Wärmemenge von 520 Kcal/sec. Diese Wär-

mefreisetzung entspricht etwa einer Lachengröße von 29 m^2 .

Der flüssige Natriumstrahl wird zu kleinen Tropfen zerblasen, dadurch wächst die Reaktionsoberfläche mit zunehmender Strahldauer sehr stark an. Damit werden in verhältnismäßig kurzen Zeiten große Energiemengen freigesetzt, die das Containment gefährden können. So wird z. B. bei einer angenommenen Leckgröße von 10 cm^2 und einer Strahlgeschwindigkeit von 15 m/sec bei einer Branddauer von 100 sec etwa fünfzehnmal mehr Wärme freigesetzt als bei einer Na-Lache von 39 m^2 .

Gleichgewichtsbetrachtungen haben ergeben, daß bei allen vorkommenden Reaktionsarten die Reaktionen nahezu vollständig ablaufen. Keine der Zustandsgrößen (Druck und Temperatur) bringt den Reaktionsablauf vorzeitig zum Stillstand.

7. Literatur

[1] AEC-Report NAA-SR-10501 (1964)

[2] H. Schlichting
Grenzschichttheorie
Verlag G. Braun, Karlsruhe 1958

[3] L. G. Loitsyomskii
Mechanics of Liquids and Gases
Pergamon Press Oxford • London • Edinburgh • New York • Toronto •
Paris • Frankfurt 1966

[4] Ludwig Prandl
Strömungslehre
Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1949