

УДК 536.41:546.161'311

Плотность и тепловое расширение жидких солей LiF и LiF–NaF*

Р.Н. Абдуллаев, Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: abdullaev.rasul88@gmail.com

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения измерена плотность жидких фторида лития и смеси фторид лития – фторид натрия эвтектического состава (с содержанием 39 мол. % NaF) в интервале температур от ликвидуса до ~1280 К. Проведено сравнение полученных результатов с имеющимися литературными данными. Исследование жидкой эвтектики LiF–NaF выполнено в существенно более широком интервале температур по сравнению с другими авторами, а полученные для нее значения объемного коэффициента теплового расширения являются, по-видимому, наиболее надежными.

Ключевые слова: гамма-метод, плотность, тепловое расширение, расплав, фторид лития, фторид натрия.

Фториды щелочных металлов и их смеси входят в состав жидкосолевых систем (LiF–NaF–KF, LiF–BeF₂, LiF–ThF₄–UF₄ и др.), предлагаемых к использованию в качестве теплоносителей и так называемого «жидкого топлива» для ядерных реакторов нового поколения, а также в качестве теплоносителей и бридерных материалов в некоторых проектах термоядерных реакторов [1, 2]. Однако для анализа перспектив создания жидкосолевых ядерных и термоядерных реакторов необходимы, в частности, надежные данные по ряду теплофизических свойств этих систем и их компонентов. В настоящее время эта проблема еще далека от полного решения.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование плотности и теплового расширения жидких фторида лития и смеси фторид лития – фторид натрия эвтектического состава (с содержанием 39 мол. % NaF [3]). Измерения проводились методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения (гамма-метод). Экспериментальная установка и методика измерений подробно описывались в работах [4, 5]. В качестве источника гамма-излучения использовалась ампула с изотопом цезий-137 (энергия гамма-квантов 662 кэВ) активностью ~180 ГБк. Измерительные ячейки для образцов изготавливались из молибдена. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 60 мм, внутренним диаметром 40 мм и крышки с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары (тип К). Градуировка термопары проверялась по точкам кристаллизации

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН № 121031800219-2.

чистых олова, свинца, алюминия и магния. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3 – 1,0 К.

Для приготовления образцов использовались фторид лития квалификации ОСЧ («особо чистый», чистота 99,9 масс. %) и фторид натрия квалификации ЧДА («чистый для анализа», чистота не менее 99 масс. %). Для удаления влаги и летучих примесей порошкообразные реактивы выдерживались несколько часов в вакууме при температуре 750 К. Загрузка образцов в измерительные ячейки проводилась в боксе, заполненном чистым аргоном (99,992 об. %) и оснащенный аналитическими весами. Фактическое содержание фторида натрия в образце LiF–NaF перед измерениями составляло $39,02 \pm 0,04$ мол. %. Взвешивание образца после проведения измерений показало, что его масса уменьшилась на $\approx 0,5$ г. Если считать, что уменьшение массы произошло в основном за счет испарения фторида натрия (который имеет большее давление насыщенных паров по сравнению со фторидом лития), то содержание NaF в образце уменьшилось после экспериментов на $\approx 0,25$ мол. %.

Измерения плотности жидких солей проводились в атмосфере аргона. Образец LiF–NaF после плавления выдерживался длительное время при постоянной температуре с целью его гомогенизации. Однородность расплава контролировалась путем его сканирования, т. е. измерением коэффициента ослабления пучка гамма-излучения в образце на различных высотах. Далее в ходе нагрева и охлаждения определялась температурная зависимость плотности жидкой соли. Скорость нагрева–охлаждения составляла 2–3 К/мин. Эксперименты проводились в интервале температур от точки ликвидуса до ~ 1280 К. Температура ликвидуса определялась при охлаждении расплава по тепловому эффекту и резкому изменению интенсивности проходящего через образец гамма-излучения, сопровождавшимся появлением твердой фазы. Измеренная температура ликвидуса для фторида лития составляет $T_L = 1122,5 \pm 1,5$ К, температура плавления LiF, согласно литературным данным, — 1121–1124 К [6, 7]. Температура ликвидуса для смеси LiF–NaF $T_L = 924,7 \pm 1,5$ К оказалась несколько выше значения эвтектической температуры для этой системы (922 К), приведенной в работе [6].

Расчет плотности расплава ρ проводился по абсолютному варианту гамма-метода [4]:

$$\rho(T) = \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\mu l_{293} [1 + \bar{\alpha}(T)(T - 293)]},$$

здесь $J_0(T)$, $J(T)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно, T — температура в К, l_{293} — длина ослабления излучения при 293 К (внутренний диаметр тигля с поправкой на диаметр пучка излучения), $\bar{\alpha}(T)$ — средний линейный коэффициент теплового расширения материала тигля, μ — массовый коэффициент ослабления излучения для соли, который рассчитывается по правилу аддитивности через массовые концентрации и массовые коэффициенты ослабления излучения для лития, натрия и фтора. При расчетах использовались экспериментальные значения μ для Li, Na и F, измеренные авторами ранее [8–10].

На рисунке приведены экспериментальные результаты по плотности расплавов солей в сопоставлении с литературными данными. В пределах случайных погрешностей температурные зависимости плотности в исследованных интервалах являются линейными.

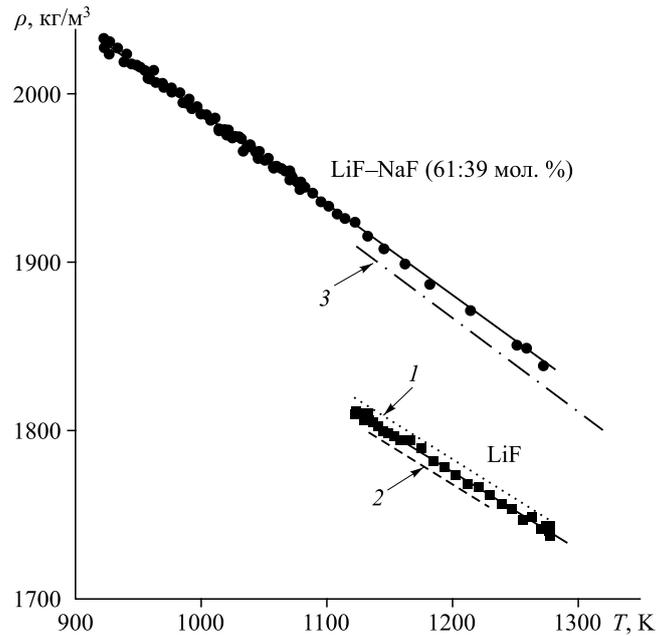


Рисунок. Температурные зависимости плотности жидких LiF и смеси LiF–NaF эвтектического состава.

Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимирующие температурные зависимости (1) и (2);
1 — данные [7], 2 — [11], 3 — [12].

В табл. 1 в качестве примера приведены результаты обработки данных трех экспериментов с расплавом LiF–NaF. Из них видно, что возможное небольшое изменение состава жидкой смеси ($\approx 0,25$ мол. %, см. выше) в ходе экспериментов не оказало сколь-нибудь заметного влияния на ее плотность. С использованием средневзвешенных значений ρ и $\beta = -(\partial\rho/\partial T)/\rho$ было получено уравнение для температурной зависимости плотности расплава LiF–NaF:

$$\rho(T) = 2029 - 0,540 (T - 924,7), \text{ кг/м}^3. \quad (1)$$

Ошибка расчета плотности по уравнению (1), согласно оценкам, не превышает 0,5 % в интервале температур от ликвидуса до 1280 К. Общая погрешность объемного коэффициента теплового расширения (КТР), включающая доверительные границы неучтенных систематических ошибок, составляет 2,5 %.

Таблица 1
Результаты измерений термических свойств жидкой смеси LiF–NaF эвтектического состава при температуре ликвидуса

Эксперимент	$\rho(T_L)$, кг/м ³	$\beta(T_L)$, 10 ⁻⁵ ·К ⁻¹
Опыт 1, охлаждение	2028 ± 1	26,7 ± 0,3
Опыт 2, нагрев	2027 ± 2	25,9 ± 0,7
Опыт 2, охлаждение	2031 ± 1	26,8 ± 0,6
Средневзвешенное значение	2029 ± 10	26,6 ± 0,6

Для измеренных величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных — общая; доверительная вероятность — 95 %; $\beta = -(\partial\rho/\partial T)/\rho$ — объемный коэффициент теплового расширения расплава.

Таблица 2

Плотность и тепловое расширение жидких солей

LiF			LiF–NaF (61:39 мол. %)		
<i>T</i> , К	ρ , кг/м ³	β , 10 ⁻⁵ К ⁻¹	<i>T</i> , К	ρ , кг/м ³	β , 10 ⁻⁵ К ⁻¹
1123	1811	25,4	925	2029	26,6
1200	1776	25,9	1000	1988	27,2
1277	1740	26,4	1100	1934	27,9
			1200	1880	28,7
			1272	1841	29,3

Экспериментальные данные по плотности жидкого фторида лития и их аппроксимация приведены на рисунке. В изученном интервале (1123–1280 К) температурная зависимость плотности расплава LiF описывается уравнением

$$\rho(T) = 1811 - 0,459 (T - 1122,5), \text{ кг/м}^3. \quad (2)$$

Максимальные ошибки расчета плотности и КТР по уравнению (2), согласно оценкам, составляют 0,5 и 3,5 % соответственно.

В табл. 2 приведены табулированные значения плотности и КТР жидких фторида лития и смеси LiF–NaF эвтектического состава. Сравнение полученных авторами и имеющихся литературных данных по термическим свойствам жидких солей (см. рисунок) показало, что результаты исследований [7, 11] и настоящей работы по плотности и КТР жидкого фторида лития согласуются между собой в пределах оцениваемых погрешностей. Расхождения результатов [12] и настоящей работы по плотности и КТР эвтектического сплава LiF–NaF составляют ~ 0,8 и ~ 4 % соответственно. Эти различия несколько превосходят суммарные погрешности измерений. Однако данные исследования [12] были получены в относительно узком диапазоне температур — 1123–1323 К, что в два раза меньше, чем температурный интервал, исследованный в настоящей работе. Кроме того, в гамма-методе, в отличие от большинства других методов измерений термических свойств, для нахождения коэффициентов теплового расширения не требуются данные по плотности, массе, объему или геометрическим размерам образца. Это позволяет исключить влияние ряда систематических погрешностей на точность определения КТР. Все вышеизложенное позволяет утверждать, что полученные в представленной работе результаты по тепловому расширению жидкого эвтектического сплава LiF–NaF на настоящий момент являются наиболее достоверными и их можно рекомендовать для научного и практического использования.

Список литературы

1. Delpech S., Cabet C., Slim C., Picard G.S. Molten fluorides for nuclear applications // Mater. Today. 2010. Vol. 13, No. 12. P. 34–41.
2. Romatoski R.R., Hu L.W. Fluoride salt coolant properties for nuclear reactor applications: A review // Ann. Nucl. Energy. 2017. Vol. 109. P. 635–647.
3. Holm J.L. Phase relations in the systems NaF–LiF, NaF–KF, and NaF–RbF // Acta Chem. Scand. 1965. Vol. 19, No. 3. P. 638–644.
4. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Попель П.С. Методика экспериментального определения плотности твердых и жидких материалов гамма-методом. Методика ГСССД МЭ 206–2013. М.: Стандартиформ, 2013. 54 с.
5. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30, № 3. С. 487–494.
6. Sangster J., Pelton A.D. Thermodynamic calculation of phase diagrams of the 60 common-ion ternary systems containing cations Li, Na, K, Rb, Cs and anions F, Cl, Br, I // J. Phase Equilib. 1991. Vol. 12, No. 5. P. 511–537.

7. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В. Изменение плотности LiF, YF₃ и LiYF₄ при плавлении // Неорганические материалы. 1996. Т. 32, № 2. С. 234–237.
8. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Agazhanov A.S., Savchenko I.V. Volumetric properties of lithium–lead melts // Int. J. Thermophys. 2017. Vol. 38, No. 2. Article Number 23. 10 p.
9. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. Density, thermal expansion and binary diffusion coefficients of sodium–lead melts // High Temp. – High Pressures. 2013. Vol. 42, No. 6. P. 493–507.
10. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Багинский А.В. Термодинамические и переносные свойства гексафторбензола и перфтортриэтиламина в жидком состоянии // Теплофизика и аэромеханика. 2001. Т. 8, № 2. С. 317–327.
11. Chrenková M., Daněk V., Silný A. Density of the system LiF–KF–K₂NbF₇ // Chem. Papers. 2000. Vol. 54, No. 5. P. 272–276.
12. Chrenková M., Cibulková J., Šimko F., Daněk V. Density of the system LiF–NaF–K₂NbF₇ // Z. Phys. Chem. 2005. Vol. 219, No. 2. P. 247–255.

*Статья поступила в редакцию 27 июня 2022 г.,
после доработки — 14 июля 2022 г.,
принята к публикации 8 декабря 2022 г.*