

УДК 546.791.4:536.2.081.7

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСКОЛЬКИХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ СИСТЕМЫ $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$

© 2022 г. К. О. Боброва^а, *, В. Н. Докутович^а, П. Н. Мушников^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Bobrova@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 17.06.2022 г.

В работе представлены экспериментальные данные по теплопроводности расплавленных солевых смесей следующих составов: $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ и $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$, $(0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2) + 1$ мол. % UF_4 и $(0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2) + 2$ мол. % UF_4 . Теплопроводность последних трех смесей измерена впервые. Ввиду гигроскопичности фторида бериллия все работы с солями, включая стадии переплавки, фильтрации, дробления и т.д., проводились в перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона с контролируемым уровнем содержания кислорода и паров воды (не более 1 ppm). Измерения проведены стационарным методом коаксиальных цилиндров в никелевом приборе в интервале температур от 500 до 800°C. Теплопроводность расплава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ в пределах погрешности метода ($\pm 5\%$) хорошо согласуется с экспериментальными данными, описанными в литературе. Теплопроводность всех исследованных расплавленных смесей увеличивается с ростом температуры, температурные зависимости аппроксимированы линейными уравнениями. Максимальный прирост теплопроводности составляет 25% для смеси $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2 + 2$ мол. % UF_4 в интервале 560–800°C. Изменение состава FLiBe (LiF с 66 до 73 мол. % и BeF_2 с 34 до 27 мол. %, соответственно) приводит к незначительному изменению теплопроводности (в среднем на 5%, что лежит в пределах ошибки эксперимента). Добавление 1 и 2 мол. % UF_4 (сильного комплексобразователя) приводит к более заметному понижению теплопроводности расплава $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ в среднем на 12%. Используя наши данные по теплопроводности, а также литературные значения плотности и теплоемкости, была рассчитана температуропроводность изученных расплавленных смесей при трех температурах: 600, 700 и 800°C. Показано, что рассчитанные значения температуропроводности состава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ хорошо согласуются с литературными данными.

Ключевые слова: теплопроводность, температуропроводность, расплавленные соли, фторид лития, фторид бериллия, фторид урана, теплоноситель, топливная соль

DOI: 10.31857/S0235010622050036

ВВЕДЕНИЕ

В России и зарубежных странах с развитой атомной энергетикой (Франции, США, Японии, некоторых странах Евросоюза) выполнен большой объем работ по теоретическому и физико-химическому обоснованию ядерных реакторов нового поколения (IV поколение) с циркулирующим топливом, в том числе жидкосолевых ядерных реакторов (ЖСР), в которых в качестве топлива, бланкета и теплоносителя первого контура предлагается использовать фторидные расплавы.

Одна из ключевых задач атомной энергетики – переработка в промышленных масштабах отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) атомных электростанций. Сжигание

№, Am, Cm в ЖСР с циркулирующим топливом в виде расплавов солей фторидов металлов и активной зоной полостного типа, где в процессе работы возможна коррекция состава топлива, включающая подпитку трансурановыми элементами, рециклирование делящихся материалов и очистку от продуктов деления, является одним из вариантов замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам [1, 2].

Перспективными средами для обеспечения работы ЖСР являются расплавы солевых смесей системы LiF–BeF₂ (FLiBe), которая характеризуется хорошими нейтронно-физическими и физико-химическими свойствами. В качестве топливной смеси предложен расплав 0.73LiF–0.27BeF₂, обладающий большей растворимостью фторидов урана, плутония, америция [3], чем расплав промежуточного теплоносителя состава 0.66LiF–0.34BeF₂(2LiF–BeF₂).

В то время как по физическим свойствам расплава эвтектического состава 2LiF–BeF₂ имеется достаточно обширная научная информация, полученная, в основном, более полувека назад, система (0.73LiF–0.27BeF₂)–UF₄ изучена недостаточно, а по ряду свойств, в том числе теплофизических, данные вообще отсутствуют. Теплопроводность является важным теплофизическим свойством, необходимым для выбора, как топливной соли, так и теплоносителя. Экспериментальное изучение зависимости теплопроводности расплавленных солевых смесей от их состава и температуры до сих пор является очень трудоемким процессом, поэтому новых данных в литературе мало, а те, которые есть, часто плохо согласуются с более ранними исследованиями или с рассчитанными теоретическим моделированием.

При анализе литературных данных по теплопроводности расплавов системы FLiBe выявлено, что лучше всего изучена смесь LiF–BeF₂(66–34 мол. %). Так, первые данные по теплопроводности (λ) этого расплава, полученные Куком (1968), были опубликованы в отчетах ORNL [4, 5]. Значение теплопроводности составляет 1.0 Вт · м⁻¹ · К⁻¹ и не зависит от температуры. Погрешность составляет $\pm 10\%$, но о методе получения этого значения не сообщается. Затем Кук (1969) уточнил свои данные в работе [6], используя тот же аппарат с регулируемым зазором, при этом были описаны поправки, которые были сделаны для учета радиальной составляющей теплового потока, естественной циркуляции и излучения. Наибольшая погрешность измерения составила 15%.

Като измерил температуропроводность составов 66LiF–34BeF₂ и 53LiF–47BeF₂ (мол. %) [7]. Расчет теплопроводности по этим результатам дает значение, независящее от температуры, 1.103 Вт · м⁻¹ · К⁻¹ для состава 0.66LiF–0.34BeF₂ и 0.971 Вт · м⁻¹ · К⁻¹ для 0.53LiF–0.47BeF₂, что хорошо согласуется с результатами [6].

Аналитические уравнения для вычисления теплопроводности FLiBe представлены в работах [8–10]. Корнвел [8] использовал уравнение Рао-Турнбула:

$$\lambda = 1.19 \cdot \left((T_m^{1/2} \cdot \rho^{2/3}) / (M/n)^{7/6} \right),$$

где λ – теплопроводность, Вт · м⁻¹ · К⁻¹; T_m – температура плавления, К; ρ – плотность, см³/моль; M – средний молекулярный вес, г/моль; n – число ионов в формуле соли.

Гиржевски (1980) [9] рассчитал теплопроводность FLiBe в интервале 600–1200 К (349–927°С). Она составляет 1.0 Вт · м⁻¹ · К⁻¹ при погрешности 20%.

Хохлов (2009) [10] вывел уравнение (1), которое описывает зависимость теплопроводности галогенидных расплавов от температуры и их молярной массы:

$$\lambda = 0.0005 \cdot T + 32.0/M - 0.34, \quad (1)$$

где λ – теплопроводность, Вт · м⁻¹ · К⁻¹; T – температура, К; M – средний молекулярный вес, г/моль.

Согласно уравнению (1), теплопроводность расплава FLiBe равна $1.066 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 873 К (600°C).

В работе [11] приведены рассчитанные методом молекулярной динамики (МД) значения теплопроводности при 800 К (527°C) и 1200 К (927°C). Так значение, полученное для состава LiF–BeF₂ (66.8–33.2 мол. %), составляет $1.3 \pm 0.2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что немного выше, чем экспериментальные данные [4–6] и данные, полученные из измерения температуропроводности [7].

Целью работы является получение надежных экспериментальных данных по теплопроводности расплавов 0.66LiF–0.34BeF₂ и 0.73LiF–0.27BeF₂ с 1 и 2 мол. % UF₄ в интервале температур от 500 до 800°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исходные реактивы

- фторид лития (LiF) квалификации “х.ч.” марки УФ, ТУ6-09-170-77 изм. 1, 2, 3 (основные химические показатели приведены в табл. 1);
- фторбериллат аммония ((NH₄)₂BeF₄), CAS 14874-86-3, содержание основного компонента не ниже 99.0%;
- аммоний фтористый кислый (NH₄HF₂), квалификации “ч.д.а.”, ГОСТ 5946-75;
- тетрафторид урана (UF₄) фабричного производства.

Ввиду гигроскопичности фторида бериллия все работы с солями, включая стадии переплавки, фильтрации, дробления и т.д., проводились в перчаточном боксе “СПЕКС ГБ-02М” в инертной атмосфере аргона. Оборудование бокса позволяет контролировать уровень содержания кислорода и паров воды в составе газовой среды внутри бокса; автоматически поддерживать этот уровень в пределах низких пороговых значений (не более 1 ppm).

Концентрацию основных компонентов и примесей во всех приготовленных смесях определяли элементным анализом проб расплава. Анализ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе NexION 2000 PerkinElmer.

Фазовый состав полученных смесей анализировали на дифрактометре Rigaku Mini-Flex 600 методом рентгенофазового анализа (РФА).

2. Приготовление смесей 0.66LiF–0.34BeF₂ и 0.73LiF–0.27BeF₂

Получение смеси 0.66LiF–0.34BeF₂ проводили сплавлением фторида лития и фторбериллата аммония, что включало следующие последовательные операции:

- 1) Сушка исходной соли LiF под разряжением при нагреве до температуры на 100°C ниже ее температуры плавления со скоростью нагрева 5°/мин;

Таблица 1. Химический состав фторида лития

№ п.п.	Примесь	Норма по ТУ, мас. %, не более
1	Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	0.050
2	Магний (Mg)	0.002
3	Кремний (Si)	0.020
5	Кальций (Ca)	0.003
6	Алюминий (Al)	0.004
7	Железо (Fe)	0.004
8	Свинец (Pb)	0.003

Таблица 2. Концентрация компонентов в приготовленной соли $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$, определенная методом ICP-MS. ν – число молей; ω – концентрация

ω (Li), мас. % (ICP)	ω (LiF), мас. %	ν (LiF)	ω (Be), мас. % (ICP)	ω (BeF_2), мас. %	ν (BeF_2), мол. %	ν (LiF)/ ν (BeF_2)
13.10	48.98	1.8873	8.54	42.99	0.9476	1.99
13.88	51.87	1.9997	8.54	47.00	0.9476	2.00

2) Шихтование высушенного фторида лития и исходного фторбериллата аммония в мольном отношении 2 : 1 проводили в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой аргона, после чего стеклоуглеродный тигель с шихтой устанавливали в кристаллизатор;

3) сплавление компонентов, в результате которого происходит разложение фторбериллата аммония с образованием Li_2BeF_4 проводили следующим образом:

Кристаллизатор с загруженной шихтой нагревали до температуры 200°C для плавления фторбериллата аммония. Время выдержки составляло 3 ч. На этом этапе происходило образование суспензии фторида лития и фторбериллата аммония для дальнейшего ускорения перитектической реакции образования соединений Li_2BeF_4 .

После образования суспензии температуру в кристаллизаторе постепенно поднимали до 530°C для обеспечения условий протекания реакций дофторирования оксидных примесей (Li_2O и BeO). Последний этап заключался в выдержке соли при 530°C в течение 2 ч. На данном этапе происходило образование жидкого расплава $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ и возгонка избыточного гидрофторида аммония. После выдержки кристаллизатор остужали до комнатной температуры, вскрывали, слиток плава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ загружали в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой аргона. Согласно диаграмме состояния $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ при замерзании плава данного состава образуется твердое соединение $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$, то есть отсутствует перераспределение компонентов и, как следствие, концентраций по объему расплава. Слиток представлял собой серый королек с черным налетом.

4) Исходные соли марки “х.ч.” обычно содержат некоторое остаточное количество органических сорбентов, которые используют для достижения высоких показателей чистоты по катионным примесям. Это приводит к тому, что после переплавки на поверхности, а иногда и в объеме расплава, появляется примесь углерода. Для ее удаления и получения чистого расплава необходима процедура фильтрации расплава. Фильтрацию проводили в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой аргона. Плав солей, полученные на предыдущей стадии, загружали в фильтр, представляющий собой цилиндрический стакан с приклепанным дном из никелевой фольги. Дно имело перфорацию для вытекания расплава, а внутри фильтра находилась губка из никелевой проволоки. Фильтр устанавливали в никелевый контейнер над тиглем из стеклоуглерода. Процесс проводили при температуре 600°C . После фильтрации расплав в жидком состоянии получался бесцветным и прозрачным. Застывший плав после фильтрации представлял собой полупрозрачный слиток с серым оттенком.

Рентгенограмма пробы полученной смеси $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ приведена на рис. 1. Образец заданного состава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ состоит из одной фазы и представляет собой перитектическое соединение Li_2BeF_4 , что согласуется с диаграммой состояния системы $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ [12].

Результаты элементного химического анализа на содержание Li и Be в образцах полученной соли $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ и концентрация компонентов LiF и BeF_2 приведены в табл. 2.

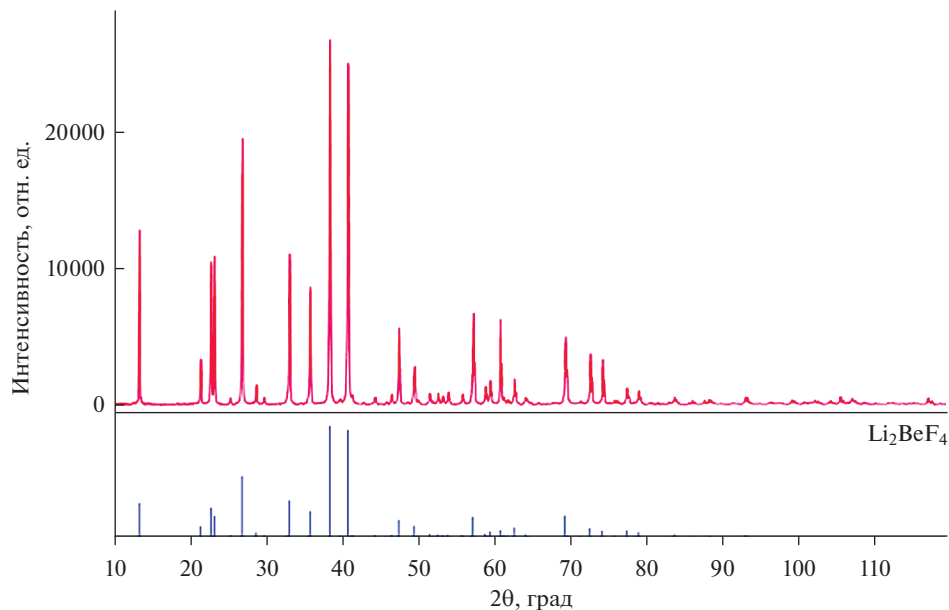


Рис. 1. Рентгенограмма смеси $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$.

Концентрация примесей в образце полученной соли $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ приведена в табл. 3. Общая концентрация всех примесных элементов составила 0.17 мас. %.

Получаемый по данной методике состав FLiBe использовали для приготовления соли с пониженным содержанием BeF_2 состава $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ путем разбавления осушенным LiF. Фазовый состав перетертого плава соли состава $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ определяли методом РФА (рис. 2).

Образец состоит из двух фаз: LiF и Li_2BeF_4 , что соответствует фазовой диаграмме системы LiF– BeF_2 [12].

Таблица 3. Концентрация примесных элементов в расплаве $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$, определенная методом ICP-MS

№ п.п.	Элемент	Содержание, мас. %	№ п.п.	Элемент	Содержание, мас. %
1	Cu	0.0007	8	B	0.00001
2	Fe	0.006	9	Na	0.02
3	Ni	0.0008	10	Ca	0.017
4	S	0.054	11	Mg	0.005
5	Cr	0.0007	12	K	0.007
6	Al	0.015	13	Zr	0.0002
7	Si	0.06	14	Cd	0.00006

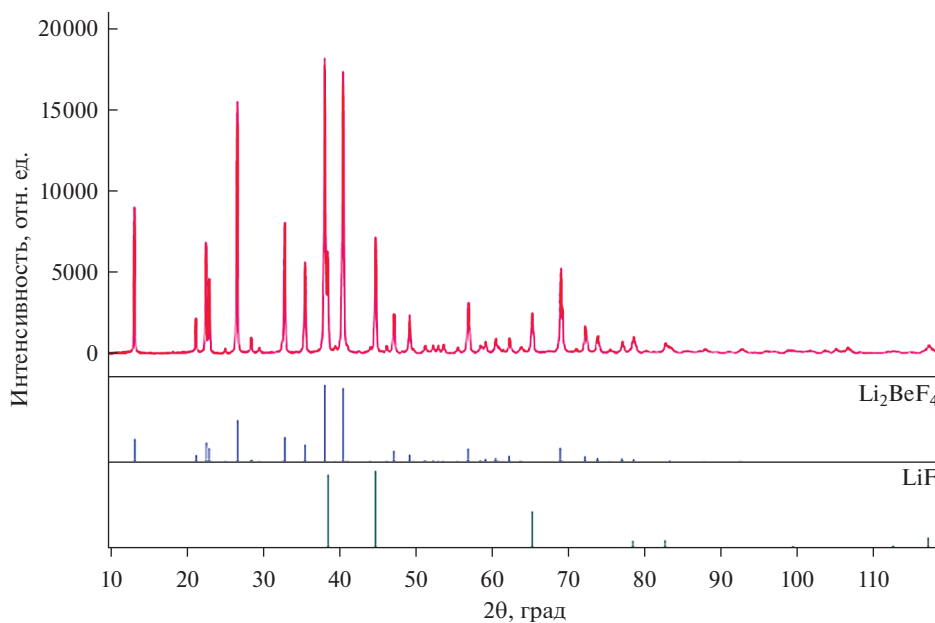


Рис. 2. Рентгенограмма смеси $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$.

3. Приготовление смесей $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ с добавками UF_4

В работе использовали фабричный тетрафторид урана, который представлял собой мелкодисперсный порошок зеленого цвета. Для удаления адсорбированной влаги и предотвращения возможного окисления в течение процесса сушки, тетрафторид урана сплавляли с гидрофторидом аммония ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$) в кристаллизаторе. Кристаллизатор устанавливали в печь сопротивления в вытяжном шкафу и подключали к газовакуумной системе. Внутреннее пространство кристаллизатора вакуумировали до остаточного давления не более 10 Па и нагревали до температуры 100°C для удаления сорбированной влаги. Время выдержки при температуре 100°C составляло 30 мин.

После сушки кристаллизатор заполняли аргоном и задавали продувку аргона со скоростью 0.1 л/мин. Сброс аргона производили через гидрозатвор с водным раствором щелочи. Кристаллизатор нагревали до температуры 230°C для плавления гидрофторида аммония и образования суспензии тетрафторида урана в расплавленном гидрофториде аммония. После образования суспензии температуру в кристаллизаторе постепенно поднимали до 530°C для отгонки избыточного гидрофторида аммония и протекания реакции дофторирования возможных оксидных примесей урана.

После выдержки в течение 4 ч кристаллизатор остужали до комнатной температуры, переносили в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой аргона и извлекали готовый тетрафторид урана.

Рентгенофазовый анализ полученного порошка (рис. 3) не выявил никаких включений или дополнительных пиков.

Для получения композиций $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ с содержанием 1 и 2 мол. % UF_4 готовили шихту из предварительно подготовленных солей LiF, Li_2BeF_4 и UF_4 . Шихту сплавляли в стеклоуглеродном тигле в боксе с инертной атмосферой аргона. Для рентгенофазового анализа отбирали пробы расплавов. Рентгенограммы образцов с содержанием тетрафторида урана 1 и 2 мол. % приведены на рис. 4.

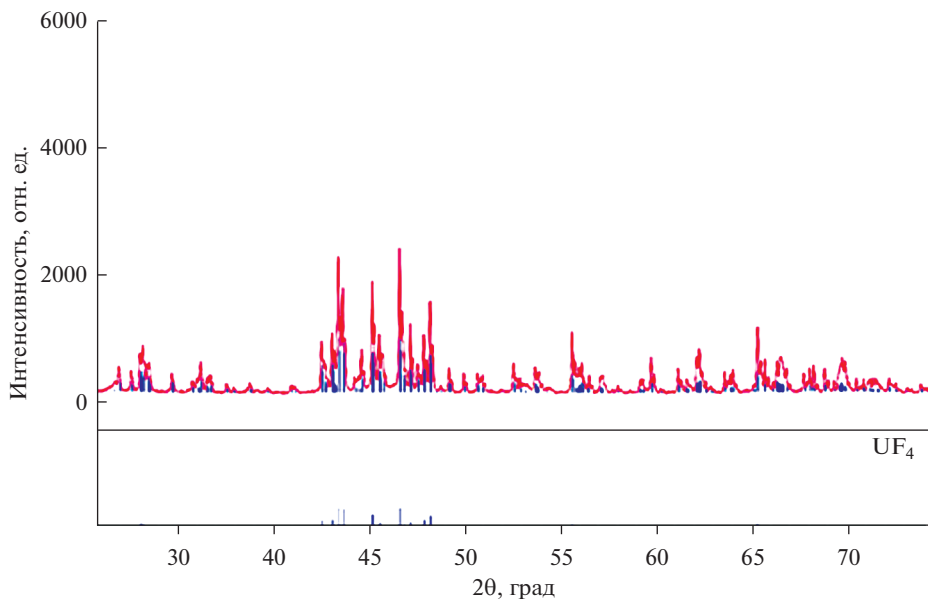


Рис. 3. Рентгенограмма приготовленного UF_4 .

Оба образца представляют собой трехфазные системы. Две фазы LiF и Li_2BeF_4 соответствуют расплаву $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$, уран находится в соединении Li_4UF_7 . Очевидно, что в образце с большим содержанием урана, пики, относящиеся к фазе Li_4UF_7 , имеют более высокую интенсивность.

Был проведен количественный элементный анализ образцов методом ICP-MS. Концентрация компонентов соли приведена в табл. 4.

4. Измерение теплопроводности расплавленных солевых смесей

Для измерения теплопроводности расплавов FLiBe использовали прибор, который состоит из двух коаксиально расположенных никелевых цилиндров, и конструкция которого предложена в работе [13]. Схема прибора представлена на рис. 5. Реализация стационарного теплового режима в приборе с коаксиальными цилиндрами позволяет измерить с большой точностью теплопроводность солевого расплава. Размеры цилиндров и условия проведения экспериментов подбирались таким образом, чтобы устранить влияние краевых эффектов, свести к минимуму конвекцию и радиационный теплоперенос через солевой расплав в зазоре между двумя коаксиально расположенными цилиндрами. Длина внешнего полого цилиндра была 80 мм, толщина стенки 10 мм, а внутренний диаметр 21 мм. Внутренний цилиндр имел длину 76 мм и диаметр 19 мм. Зазор между коаксиально установленными цилиндрами составлял 1 мм.

Таблица 4. Концентрация компонентов соли $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ (ICP-MS)

№ пробы	LiF , мол. %	BeF_2 , мол. %	UF_4 , мол. %
1	73.51	25.48	1.01
2	73.12	24.94	1.93

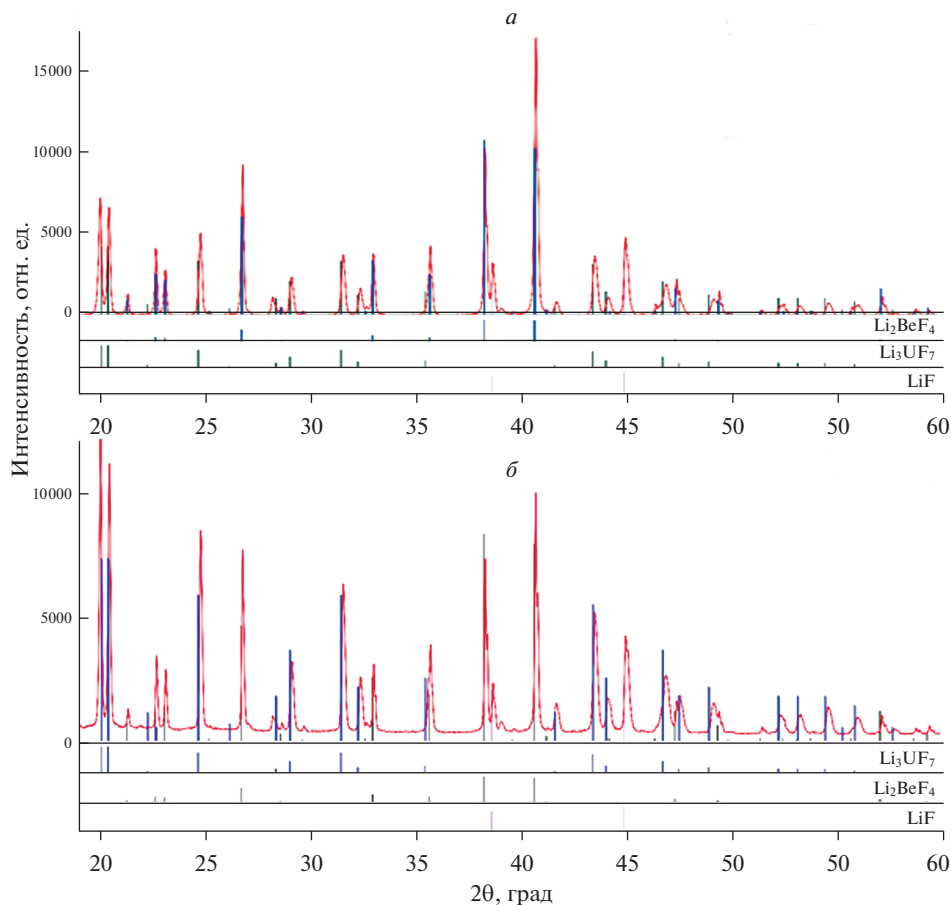


Рис. 4. Рентгенограмма образца $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ с добавлением (а) 1 мол. % UF_4 , (б) 2 мол. % UF_4 .

Условием отсутствия конвекции в цилиндрических слоях является произведение критериев Грасгофа (Gr) и Прандтля (Pr), не превышающее 1000. Для исследуемых объектов оно составляло от 1 до 30, что свидетельствовало о практически полном исключении конвективного теплопереноса в находящемся между коаксиально расположенными цилиндрами солевом расплаве.

Никель был выбран в качестве материала цилиндров по двум основным причинам: отражательная способность этого металла достаточно велика; степень черноты поверхности меняется в относительно узких пределах от 0.05 при комнатной температуре до 0.19 при 1000°C [14], что существенно снижает радиационный перенос тепла за счет переизлучения по сравнению с другими материалами (графит, молибден, сталь).

Никель устойчив к воздействию расплавленных галогенидов щелочных металлов при высоких температурах. При условии полировки поверхности, тщательной подготовки солей и создании инертной атмосферы отражательная способность его поверхности не претерпевает ощутимых изменений в течение длительного контакта с этими расплавами. Следовательно, радиационный перенос тепла, если он и имеет место, остается практически неизменным в течение длительного времени многих опытов. Его можно учесть и сделать необходимые поправки при вычислении теплопроводности.

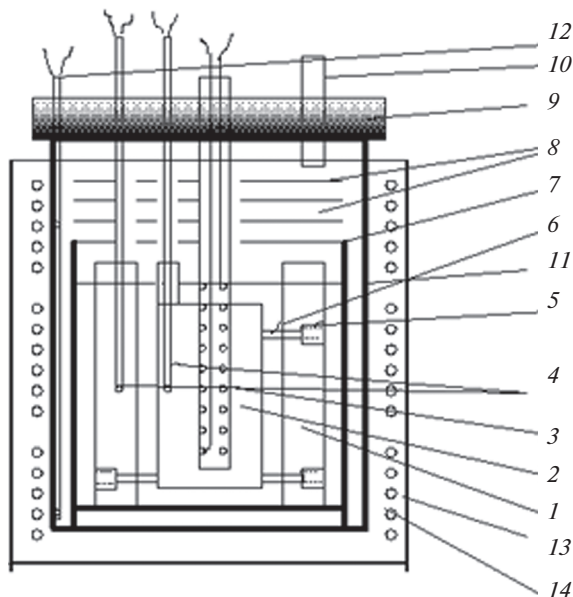


Рис. 5. Схема установки для измерения теплопроводности методом коаксиальных цилиндров: 1, 2 – никелевые цилиндры; 3 – нагреватель; 4 – измерительные термопары; 5 – крепежные болты; 6 – вставки из нитрида бора; 7 – никелевый стакан; 8 – никелевые экраны; 9 – резиновая пробка; 10 – патрубок для подачи газа; 11 – кварцевая колба; 12 – дифференциальная термопара; 13 – печь; 14 – обмотки печи.

Коаксиальную установку внутреннего цилиндра во внешнем полом цилиндре осуществляли при помощи фиксаторов из плотного пиролитического нитрида бора, длина которых была больше величины зазора и составляла 1.2 мм. Температуру внутреннего и внешнего цилиндров на глубине 0.5 мм от их поверхности, контактирующей с солевым расплавом в зазоре между ними, измеряли хромель-алюмелевыми термопарами, отградуированными по платина-платина-родиевой образцовой термопаре. Градуировку проводили перед каждым измерением теплопроводности. Термо-ЭДС термопар, холодные концы которых находились при 0°С в смеси воды со льдом, измеряли с помощью универсального вольтметра В7-78/1. Теплопроводность никеля примерно на 2 порядка величины выше, чем у солевых расплавов, поэтому показания термо-ЭДС термопар соответствовали температурам на границах цилиндрического солевого зазора.

Исследуемую солевую смесь помещали на дно никелевого стакана диаметром 40 мм, поверх нее ставили коаксиально установленные цилиндры. В перчаточном боксе в атмосфере аргона предварительно расплавляли исследуемую солевую смесь. При этом цилиндры опускались на дно стакана, а расплав заполнял зазор между ними по всей длине (слой расплава появлялся над верхним торцом внутреннего цилиндра).

Измерения проводили последовательно, изменяя температуру с шагом, обеспечивающим не менее семи измерений в исследуемом температурном интервале (500–800°С), через промежутки времени, необходимые для термостатирования расплава и проведения измерений. При заданных значениях температуры производили не менее

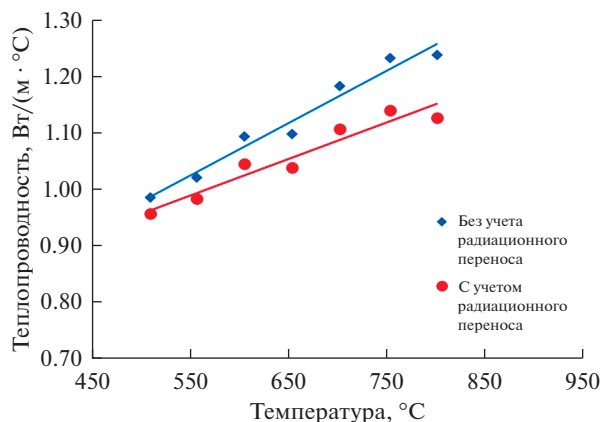


Рис. 6. Теплопроводности расплава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ с учетом радиационной составляющей теплопроводности и без нее.

шести замеров разности температур на границах солевого зазора. Теплопроводность рассчитывали по формуле:

$$\lambda = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot h} \cdot \frac{i^2 \cdot R}{\Delta T},$$

где λ – теплопроводность расплава; r_1 и r_2 – радиусы внешнего и внутреннего цилиндров, соответственно; h – высота внутреннего цилиндра; i – сила тока, подаваемого на нагреватель; R – сопротивление нагревателя; ΔT – разность температур на границах солевого расплава.

Анализ погрешностей результатов измерений и их оценку проводили в соответствии с рекомендациями, предложенными в работах [15, 16]. Максимальная относительная общая погрешность составляет 4.9%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость теплопроводности расплава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$, была измерена стационарным методом коаксиальных цилиндров в интервале температур 500–800°C. Для всех полученных значений теплопроводности был учтен вклад радиационного теплопереноса за счет переизлучения стенок цилиндров, предполагая, что все исследуемые расплавы прозрачны в области максимального поглощения инфракрасного излучения (0.5–10 мкм).

На рис. 6 приведены значения теплопроводности расплава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ с учетом радиационной составляющей теплопроводности и без нее. Видно, что без учета вклада переноса тепла излучением получены завышенные значения теплопроводности, и с ростом температуры это завышение увеличивается.

Все известные экспериментальные значения теплопроводности для расплавленной соли $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$, полученные в этой работе экспериментальные данные, а также данные, рассчитанные по уравнению Хохлова, сведены на рис. 7. Показан коридор погрешности $\pm 10\%$, рекомендованный в работе [7] для значения 1.1 Вт/(м·°C), и $\pm 5\%$ для величин теплопроводности, полученных в этой работе.

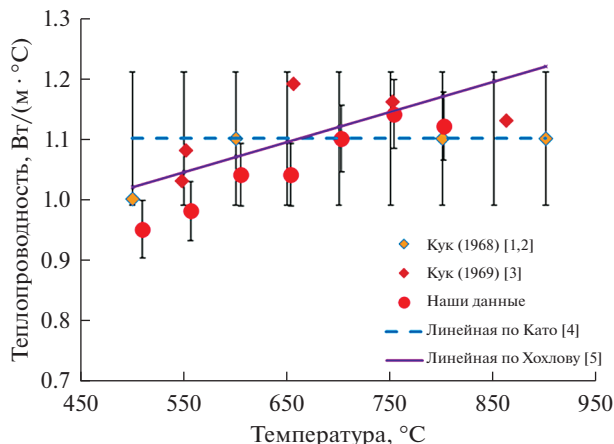


Рис. 7. Сопоставление литературных и полученных нами данных по теплопроводности расплава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$.

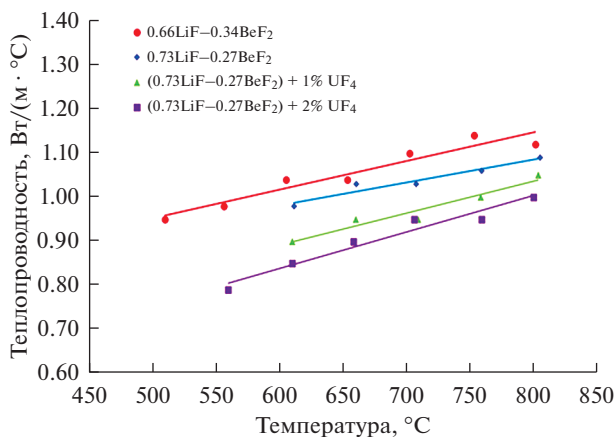


Рис. 8. Температурные зависимости теплопроводности исследованных расплавов.

Во всем исследованном интервале температур наши данные хорошо согласуются с данными Кука, как с первичными, так и с уточненными. С результатами, рассчитанными по температуропроводности Като и уравнению (1) Хохлова хорошее совпадение в интервале температур $600-800^\circ\text{C}$.

На рис. 8 приведены экспериментальные результаты по теплопроводности топливной соли состава $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ с добавками 1 и 2 мол. % UF_4 и промежуточного теплоносителя состава $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$.

Выше температуры ликвидуса и до 800°C (в области гомогенного расплава) температурные зависимости теплопроводности исследованных смесей могут быть аппроксимированы линейным уравнением вида:

$$\lambda = a + b \cdot T,$$

Таблица 5. Уравнения температурной зависимости теплопроводности исследованных расплавов

Состав	Уравнение: $\lambda = bT(^{\circ}\text{C}) + a \pm \Delta\lambda$	λ , Вт/(м · °С)	
		650°С	750°С
0.66LiF–0.34BeF ₂	$\lambda = 0.00065 \cdot T + 0.63 \pm 0.02$	1.05	1.12
0.73LiF–0.27BeF ₂	$\lambda = 0.00052 \cdot T + 0.67 \pm 0.01$	1.01	1.06
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 1 мол. % UF ₄	$\lambda = 0.00072 \cdot T + 0.46 \pm 0.02$	0.93	1.00
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 2 мол. % UF ₄	$\lambda = 0.00082 \cdot T + 0.34 \pm 0.02$	0.87	0.96

Таблица 6. Результаты расчета температуропроводности изученных смесей

Состав	$a \cdot 10^6$, м ² /с		
	600°С	700°С	800°С
0.66LiF–0.34BeF ₂	0.22	0.24	0.26
0.73LiF–0.27BeF ₂	0.21	0.23	0.25
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 1 мол. % UF ₄	0.20	0.22	0.25
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 2 мол. % UF ₄	0.20	0.22	0.25

где λ – теплопроводность; a , b – коэффициенты уравнения; T – температура.

Полученные уравнения и значения теплопроводности при температурах 650 и 750°С (предполагаемые границы рабочего интервала температур ЖСР) сведены в табл. 5.

Для всех изученных смесей в широком интервале температур (200–300 градусов) теплопроводность увеличивается с ростом температуры. Максимальный прирост теплопроводности составляет 25% для смеси 0.73LiF–0.27BeF₂ + 2 мол. % UF₄ в интервале 560–800°С.

Изменение состава FLiBe (LiF с 66 до 73 мол. % и BeF₂ с 34 до 27 мол. % соответственно) приводит к незначительному изменению теплопроводности (в среднем на 5%, что лежит в пределах ошибки эксперимента).

Добавление 1 и 2 мол. % UF₄ (сильного комплексообразователя) приводит к более заметному понижению теплопроводности расплава 0.73LiF–0.27BeF₂ в среднем на 12%.

Используя наши данные по теплопроводности, а также значения плотности и теплоемкости из работы [17] была рассчитана температуропроводность изученных расплавленных смесей при трех температурах: 600, 700 и 800°С (табл. 6).

В работе [7] значения температуропроводности состава 0.66LiF–0.34BeF₂ не зависят от температуры и равны $a = 9 \cdot 10^{-4}$ м²/ч = $0.25 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Учитывая экспериментальные погрешности определения значений трех свойств (5–10%), использованных для расчета температуропроводности, наши данные хорошо согласуются с литературными: при 700 и 800°С – ±4%, при 600°С – –12%.

Используя уравнение (1), были рассчитаны значения теплопроводности для изученных смесей. В табл. 7 приведены рассчитанные и экспериментальные значения теплопроводности. Максимальное расхождение не превышает 16%, что показывает,

Таблица 7. Сравнение рассчитанных по уравнению Хохлова и экспериментальных данных

Состав	λ , Вт/(м · °С)					
	600°С		700°С		800°С	
	эксп.	ур. (1)	эксп.	ур. (1)	эксп.	ур. (1)
0.66LiF–0.34BeF ₂	1.02	1.06	1.09	1.11	1.13	1.16
0.73LiF–0.27BeF ₂	0.98	1.11	1.03	1.16	1.09	1.21
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 1 мол. % UF ₄	0.89	1.03	0.96	1.08	1.04	1.13
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 2 мол. % UF ₄	0.83	0.96	0.91	1.01	1.00	1.06

что уравнение (1) может быть использовано для оценки теплопроводности солевых расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами значения теплопроводности промежуточного теплоносителя 0.66LiF–0.34BeF₂ в интервале температур 600–800°С хорошо согласуются с экспериментальными данными, описанными в литературе, что подтверждает, как обоснованность выбранного метода исследований, так и достоверность полученных данных.

Впервые стационарным методом коаксиальных цилиндров измерена теплопроводность топливной соли состава 0.73LiF–0.27BeF₂ с добавками 1 и 2 мол. % UF₄. В исследованном интервале температур, составляющем 300°С, теплопроводность всех изученных расплавов увеличивается с ростом температуры.

Изменение состава FLiBe (LiF с 66 до 73 мол. % и BeF₂ с 34 до 27 мол. % соответственно) приводит к незначительному изменению теплопроводности (в среднем на 5%, что лежит в пределах ошибки эксперимента) в то время как добавление 2 мол. % UF₄ приводит к заметному понижению теплопроводности расплава 0.73LiF–0.27BeF₂ (в среднем на 12%).

Из наших данных по теплопроводности и литературных данных по теплоемкости и плотности были рассчитаны значения температуропроводности всех исследованных в работе расплавов.

Показано, что рассчитанные значения температуропроводности состава 0.66LiF–0.34BeF₂ хорошо согласуются с литературными данными.

Работа выполнена в рамках договора № 24-21-226/17151/501 от 14.04.2021 (заказчик – ФГУП “ГХК”, г. Железногорск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Игнатьев В.В., Абалин С.С., Гуров М.Ю. и др. Реактор с циркулирующим топливом на основе расплавов фторидов металлов для сжигания Np, Am, Cm // Атомная энергия. 2020. **129**. № 3. С. 130–134.
- Игнатьев В.В., Фейнберг О.С., Хаперская А.В. и др. Жидкосольевой реактор как необходимый элемент замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам // Атомная энергия. 2018. **125**. № 5. С. 251–255.
- Лизин А.А., Томилин С.В., Осипенко А.Г. и др. Исследование растворимости PuF₃ и AmF₃ в расплаве 73LiF–27BeF₂ // Атомная энергия. 2019. **126**. № 6. С. 321–324.
- Santor S., Cooke J.W., Dworkin A.S., Robbins G.D., Thoma R.E., Watson G.M. Physical properties of molten-salt reactor fuel, coolant, and flush salts: report // Oak Ridge National Laboratory. 1968. No. ORNL-TM-2316.
- Rosenthal M.W., Briggs R.B., Kasten P.R. Molten-salt reactor program semiannual progress report: for period ending August 31, 1968 // Oak Ridge National Laboratory. 1969. No. ORNL-4344.

6. Rosenthal M.W., Briggs R.B., Kasten P.R. Molten-salt reactor program semiannual progress report: for period ending August 31, 1969 // Oak Ridge National Laboratory, 1970. No. ORNL-4449.
7. Kato Y., Furukawa K., Araki N., Kobayasi K. Thermal diffusivity measurement of molten salts by use of a simple ceramic cell // High Temperatures – High Pressures. 1983. **15**. № 2. P. 191–198.
8. Cornwell K. The thermal conductivity of molten salts // J. Phys. D: Appl. Phys. 1971. **4**. № 3. P. 441–445.
9. Gierszewski P, Mikic B, Todreas N. Property correlations for lithium, sodium, helium, Flibe and water in fusion reactor applications: report // Massachusetts Institute of Technology. 1980. No. PFC-RR-80-12.
10. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // J. Fluorine Chem. 2009. **130**. № 1. P. 30–37.
11. Smith A.L., Capelli E., Konings R.J.M., Gheribic A.E. A new approach for coupled modelling of the structural and thermo-physical properties of molten salts. Case of a polymeric liquid LiF–BeF₂ // J. of Molecular Liquids. 2020. **299**. P. 1–24.
12. Benes O., Konings R.J.M. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications // J. of Fluorine Chemistry. 2009. **130**. P. 22–29.
13. Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Filatov E.S. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures // Electrochimica Acta. 1987. **32**. № 7. P. 1019–1026.
14. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением. М.: Мир, 1975.
15. Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. Л.: Наука, 1974.
16. ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. 1976.
17. Redkin A., Khudorozhkova A., Il'ina E. et al. Density and heat capacity of some molten mixtures in system LiF–BeF₂–UF₄ // Journal of Molecular Liquids. 2021. **341**. 117215.

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SEVERAL MOLTEN MIXTURES OF THE SYSTEM LiF–BeF₂–UF₄

K. O. Bobrova¹, V. N. Dokytovich¹, P. N. Myshnikov¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry of the UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The paper presents experimental data on the thermal conductivity of molten salt mixtures of the following compositions: 0.66LiF–0.34BeF₂ and 0.73LiF–0.27BeF₂, (0.73LiF–0.27BeF₂) + 1 mol % UF₄ and (0.73LiF–0.27BeF₂) + 2 mol % UF₄. The thermal conductivity of the last three mixtures was measured for the first time. Due to the hygroscopicity of beryllium fluoride, all work with salts, including the stages of remelting, filtration, crushing, etc., was carried out in a glove box in an inert argon atmosphere with a controlled level of oxygen and water vapor (no more than 1 ppm). The measurements were carried out by the stationary method of coaxial cylinders in a nickel device in the temperature range from 500 to 800°C. The thermal conductivity of the 0.66LiF–0.34 BeF₂ melt is in good agreement with the experimental data described in the literature within the error of the method ($\pm 5\%$). The thermal conductivity of all investigated molten mixtures increases with increasing temperature, the temperature dependences are approximated by linear equations. The maximum increase in thermal conductivity is 25% for a mixture of 0.73LiF–0.27 BeF₂ + 2 mol % UF₄ in the range of 560–800°C. A change in the composition of FLiBe (LiF from 66 to 73 mol % and BeF₂ from 34 to 27 mol %, respectively) leads to an insignificant change in thermal conductivity (by 5% on average, which lies within the experimental error). Adding 1 and 2 mol % UF₄ (a strong complexing agent) leads to a more noticeable decrease in the thermal conductivity of the 0.73LiF–0.27BeF₂ melt by 12% on average. Using our data on thermal conductivity, as well as the literature values of density and heat capacity, we calculated the thermal diffusivity of the studied molten mixtures at three temperatures: 600, 700, and 800°C. It is shown that the calculated values of the thermal diffusivity of the composition 0.66LiF–0.34 BeF₂ are in good agreement with the literature data.

Keywords: thermal conductivity, thermal diffusivity, molten salts, lithium fluoride, beryllium fluoride, uranium fluoride, coolant, fuel salt

REFERENCES

1. Ignat'yev V.V., Abalin S.S., Gurov M.Yu. Reaktor s tsirkuliruyushchim toplivom na osnove rasplavov ftoridov metallov dlya szhiganiya Np, Am, Cm [Reactor with circulating fuel based on melts of metal fluorides for burning Np, Am, Cm] // *Atomnaya energiya*. 2020. **129**. № 3. P. 130–134. [In Russian].
2. Ignat'yev V.V., Feynberg O.S., Khaperskaya A.V. Zhidkosolevoy reaktor kak neobkhodimyy element zamykaniya yadernogo toplivnogo tsikla po vsem aktinoidam [Liquid-salt reactor as a necessary element for closing the nuclear fuel cycle for all actinides] // *Atomnaya energiya*. 2018. **125**. № 5. P. 251–255. [In Russian].
3. Lizin A.A., Tomilin S.V., Osipenko A.G. Issledovaniye rastvorimosti PuF₃ i AmF₃ v rasplave 73LiF–27BeF₂ [Investigation of the solubility of PuF₃ and AmF₃ in the 73LiF–27BeF₂ melt] // *Atomnaya energiya*. 2019. **126**. № 6. C. 321–324. [In Russian].
4. Cantor S., Cooke J.W., Dworkin A.S., Robbins G.D., Thoma R.E., Watson G.M. Physical properties of molten-salt reactor fuel, coolant, and flush salts: report // Oak Ridge National Laboratory. 1968. No. ORNL-TM-2316.
5. Rosenthal M.W., Briggs R.B., Kasten P.R. Molten-salt reactor program semiannual progress report: for period ending August 31, 1968 // Oak Ridge National Laboratory. 1969. No. ORNL-4344.
6. Rosenthal M.W., Briggs R.B., Kasten P.R. Molten-salt reactor program semiannual progress report: for period ending August 31, 1969 // Oak Ridge National Laboratory, 1970. No. ORNL-4449.
7. Kato Y., Furukawa K., Araki N., Kobayasi K. Thermal diffusivity measurement of molten salts by use of a simple ceramic cell // *High Temperatures – High Pressures*. 1983. **15**. № 2. P. 191–198.
8. Cornwell K. The thermal conductivity of molten salts // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1971. **4**. № 3. P. 441–445.
9. Gierszewski P, Mikic B, Todreas N. Property correlations for lithium, sodium, helium, Flibe and water in fusion reactor applications: report // Massachusetts Institute of Technology. 1980. No. PFC-RR-80-12.
10. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // *J. Fluorine Chem.* 2009. **130**. № 1. P. 30–37.
11. Smith A.L., Capelli E., Konings R.J.M., Gheribic A.E. A new approach for coupled modelling of the structural and thermo-physical properties of molten salts. Case of a polymeric liquid LiF–BeF₂ // *J. of Molecular Liquids*. 2020. **299**. P. 1–24.
12. Benes O., Konings R.J.M. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications // *J. of Fluorine Chemistry*. 2009. **130**. P. 22–29.
13. Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Filatov E.S. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures // *Electrochimica Acta*. 1987. **32**. № 7. P. 1019–1026.
14. Zigel R., Khaull Dz. Teploobmen izlucheniym [Heat transfer by radiation]. M.: Mir, 1975. [In Russian].
15. Zaydel A.N. Oshibki izmereniy fizicheskikh velichin [Measurement errors in physical quantities]. L.: Nauka, 1974. [In Russian].
16. GOST 8.207-76 Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy (GSI). Pryamyie izmereniya s mnogokratnymi nablyudeniymi. Metody obrabotki rezul'tatov nablyudeniya. Osnovnyie polozheniya [State System for Ensuring the Uniformity of Measurements (GSI). Direct measurements with multiple observations. Methods for processing the results of observations. Basic provisions]. 1976. [In Russian].
17. Redkin A., Khudorozhkova A., Il'ina E. et al. Density and heat capacity of some molten mixtures in system LiF–BeF₂–UF₄ // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. **341**. 117215.