

УДК 541.123.2.034.6-143

## КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ЦЕЗИЯ В РАСПЛАВАХ Cs–CsF

© 2019 г. В. В. Чебыкин<sup>а</sup>, В. М. Ивенко<sup>а, \*</sup>, Л. А. Циовкина<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: V. Ivenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 23.01.2019 г.

После доработки 13.02.2019 г.

Принята к публикации 06.03.2019 г.

Из тензиметрических данных (17 составов от 0.35 до 89.6 мол. % Cs) исследования расплавов Cs–CsF рассчитаны коэффициенты активности цезия и получены аппроксимирующие уравнения для коэффициентов активности цезия в конкретных опытах, а также общее уравнение, описывающее все экспериментальные точки. Обсуждены условия проведения эксперимента и их влияние на погрешность полученных экспериментальных данных.

*Ключевые слова:* расплавы, растворы, коэффициенты активности, цезий, фторид цезия.

DOI: 10.1134/S0235010619050025

Определение термодинамических характеристик расплавов содержащих фториды и легкоокисляемые, имеющие большие давления паров щелочные металлы, наталкивается на ряд трудностей как в подборе конструкционных материалов, контактирующих с данными средами, так и с методами исследования. Электрохимические методы пригодны лишь для разбавленных растворов щелочных металлов, так как с повышением концентрации щелочного металла в расплаве появляется электронная проводимость. Нами использовался статический тензиметрический метод, описанный в работе [1]. Первичные экспериментальные данные по давлению насыщенных паров расплавов Cs–CsF приведены в депонированной работе [2]. В ней кроме измеренного давления и температуры, приведены количества загруженных компонентов, объемы газового пространства над исследуемой смесью и разделительного элемента (сильфона). Температура сильфона также контролировалась и входила в последующие расчеты. Схема расчета достаточно подробно описана в предыдущих работах [3, 4]. Здесь остановимся лишь на основных моментах расчета и условиях экспериментов.

Материал установки, контактирующий с цезием и фторидом цезия, – сталь 12Х18Н9Т. В работе [2] рассмотрены коррозионные процессы стали и фторида цезия и показано, что в изученном концентрационном интервале добавка цезия за счет коррозии меньше погрешности измерений. В работе описано приготовление исходных компонентов и методы их загрузки в прибор. Фторид цезия марки х. ч. сушился под вакуумом с последующей очисткой зонной плавкой по методике описанной в работе [5], а цезий особой чистоты (основная примесь калий, менее 0.01 мас. %) запаянный в ампулы, вскрывался и перегонялся в прибор при давлении остаточных газов около 1 Па. Конструкция прибора позволяла после эксперимента изменять концентрацию цезия, либо отгонкой его части, не вскрывая прибор, либо заполняя прибор очищенным аргоном, добавлением нового известного количества цезия в ампулах с последующей откачкой, герметизацией прибора аргоно-дуговой сваркой и добавлением в прибор цезий перегонкой. Все это позволяет снизить неконтролируемые контакты цезия и его соли с окружающей средой.

Таблица 1

Опыт	$N_{Cs} \cdot 100$	$A$	$B$	$C$	$\Delta$	$n$ , кол-во точек	$\Delta T$ , К	
1	0.343	-2.30790	4847.46	-4.75820	0.0418	14	988	1277
2	0.55	-2.52920	5000.00	-6.39220	0.0345	12	993	1272
3	0.995	-2.47030	4801.50	-3.15620	0.0133	13	975	1278
4	1.34	-2.56564	4801.58	-3.06298	0.0222	14	978	1262
5	2.21	-2.39206	4446.24	-1.78599	0.0124	13	779	1248
6	3.40	-2.24876	4125.83	-1.68020	0.0359	11	979	1275
7	5.20	-1.72940	3425.50	0.55866	0.0095	9	975	1245
8	6.23	-1.93395	3468.40	-0.81930	0.0156	8	974	1282
9	8.37	-1.43644	2791.87	-0.70610	0.0055	11	968	1264
10	11.7	-1.15220	2247.05	-0.93420	0.0076	10	970	1228
11	19.2	-0.86523	1571.85	0.64290	0.0063	10	977	1228
12	21.5	-0.75941	1376.04	0.75913	0.0054	12	855	1232
13	28.8	-0.54147	934.040	-0.58810	0.0052	11	958	1251
14	59.1	-0.25132	325.620	0.45956	0.0067	11	928	1195
15	66.2	-0.24056	244.691	0.93939	0.0018	28	876	1216
16	80.0	-0.13860	146.700	1.14833	0.0122	34	815	1166
17	89.5	-0.19072	188.140	1.22096	0.0042	19	793	1155

Данный метод измерения позволяет достаточно точно определять общее давление в приборе при определенной температуре расплава. Для определения термодинамических характеристик цезия необходимо знание при конкретной температуре парциального давления цезия и его концентрации в расплаве. Наличие газового пространства, доступного парам исследуемой смеси, при сильной разницы давления паров индивидуальных цезия и фторида цезия приводит к большему содержанию в паровой фазе легколетучего цезия и некоторому изменению его концентрации в расплаве. Схема расчета позволяет рассчитать концентрацию цезия при каждой измеряемой температуре с учетом его испарения. Общее давление складывалось из парциальных давлений цезия и мономера и димера фторида цезия. Предполагалось отсутствие соединений в паре на основе цезия и его солевого компонента. Все необходимые данные по давлению цезия и его фторида рассчитывались с использованием справочника [6]. Из парциального давления пара цезия по этому же справочнику рассчитывалась фугитивность цезия при каждой температуре и фугитивность цезия над индивидуальным цезием при данной температуре. Коэффициент активности цезия в расплаве находили из выражения:

$$y_{Cs} = f/(f_0 N_{Cs}),$$

где  $y_{Cs}$  — коэффициент активности цезия,  $f$  — фугитивность цезия при его парциальном давлении,  $f_0$  — фугитивность цезия над индивидуальным цезием при данной температуре,  $N_{Cs}$  — мольная доля цезия. Как уже упоминалось, концентрация цезия в опыте несколько отличалась от загруженной и принималась равной рассчитанной для температуры 1000 К. Температура 1000 К соответствует, примерно, середине температурного интервала исследований. Вид аппроксимирующего уравнения для  $y_{Cs}$ :

$$\ln y_{Cs} = A + \frac{B}{T} + C \left( 1 - \frac{T_0}{T} + \ln \frac{T_0}{T} \right) \pm \Delta.$$

Коэффициенты уравнения, общая погрешность на доверительном уровне 0.95 с использованием при расчете коэффициента Стьюдента, число экспериментальных точек и интервал температуры исследования в однофазной области приведены в табл. 1.  $T_0$  равно 1000 К.

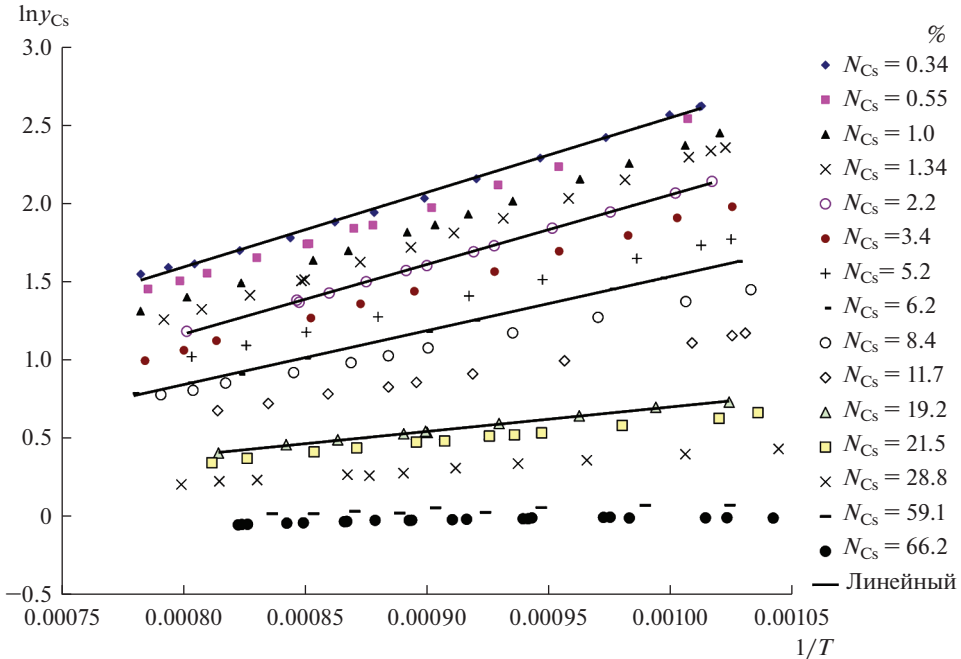


Рис. 1. Зависимость коэффициента активности цезия от температуры для расплавов Cs–CsF.

На рис. 1 показана температурная зависимость для экспериментальных данных  $\ln\gamma_{Cs}$  от  $1/T$ . Видно, что  $\ln\gamma_{Cs}$  в этих координатах линейно убывает с ростом температуры и коэффициент активности цезия с увеличением концентрации щелочного металла уменьшается и после 50 мол. % цезия практически равен 1.

Все экспериментальные данные можно достаточно точно описать общим уравнением с 13 параметрами.

$$\ln \gamma_{Cs} = (1 - N_{Cs})^2 \left[ \sum_{i=0}^{n_1} a_i N_{Cs}^i + \sum_{i=0}^{n_2} b_i \frac{N_{Cs}^i}{T} + \sum_{i=0}^{n_3} c_i N_{Cs}^i \left( 1 - \frac{T_0}{T} + \ln \frac{T_0}{T} \right) \right] \pm \Delta.$$

Коэффициенты общего уравнения, общая погрешность на доверительном уровне 0.95 с использованием при расчете коэффициента Стьюдента, и число экспериментальных точек приведено в табл. 2.

На рис. 2 показана концентрационная зависимость коэффициента активности цезия для температуры 1100 К при конкретных опытах и рассчитанных по общему урав-

Таблица 2

Параметры уравнения								
1	$a_0$	-2.47499	6	$b_0$	5056.08	11	$c_0$	-5.11047
2	$a_1$	2.38721	7	$b_1$	-22019.1	12	$c_1$	36.6955
3	$a_2$	52.0998	8	$b_2$	47631.9	13	$c_2$	-149.398
4	$a_3$	-200.842	9	$b_3$	-22450.8	$\Delta =$		0.0130
5	$a_4$	214.283	10	$b_4$	-56300.4	число точек		242

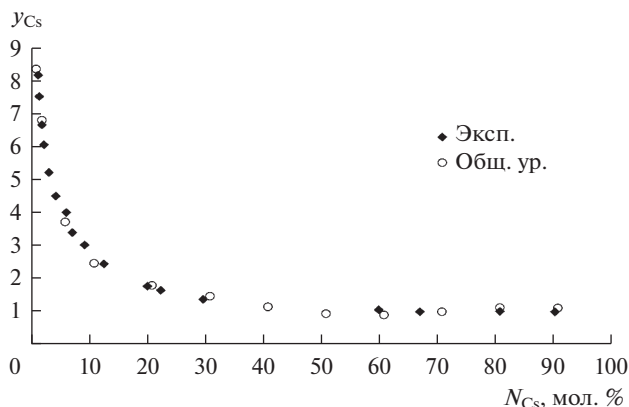


Рис. 2. Изменение коэффициента активности цезия от состава при температуре 1100 К для расплавов Cs—CsF.

нению. Видно, что коэффициент активности цезия максимален при небольших концентрациях щелочного металла и резко убывает с ростом его концентрации. После 40–50 мол. % цезия его коэффициент активности практически равен 1.

Величины коэффициента активности цезия меньше чем у других щелочных металлов, в частности у калия и натрия [7, 8], однако вид зависимости от концентрации и температуры схож. Известно также, что цезиевые металл-солевые смеси не имеют выраженного купола расслоения [9] однако коэффициенты активности цезия больше 1, что может указывать на тенденцию к расслоению.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов М.В., Чебыкин В.В., Циовкина Л.А., Краснов Ю.Н. Прибор для измерения давления агрессивных высокотемпературных сред статическим методом // Журн. физ. химии. 1977. **51**. № 7. С. 1848–1850.
- Чебыкин В.В., Ивенко В.М., Циовкина Л.А., Смирнов М.В. Экспериментальное исследование давления насыщенных паров растворов цезия в его расплавленных галогенидах. I. Система Cs—CsF. Свердловск. 1987. Деп. в ВИНТИ 12.01.1987. № 799-B87.
- Ивенко В.М., Чебыкин В.В., Циовкина Л.А. Давление насыщенных паров концентрированных растворов калия в хлориде, бромиде и иодиде калия // Расплавы. 1995. № 3. С. 44–46.
- Ивенко В.М., Циовкина Л.А. Коэффициент активности калия в его концентрированных растворах в расплавленных хлориде, бромиде и иодиде калия // Расплавы. 1998. № 5. С. 48–52.
- Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорганическая химия. Материалы. 1982. **18**. № 11. С. 1917–1918.
- Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд.-е. М.: Наука, 1978, 1982.
- Smirnov M.V., Ivenko V.M. Saturation vapor pressure and thermodynamic properties of potassium solutions in molten binary mixtures of its halides // Electrochimica Acta. 1990. **35**. № 2. P. 529–538.
- Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A. The thermodynamic properties of sodium and potassium dissolved in their molten chlorides, bromides, and iodides // Electrochimica Acta. 1981. **26**. № 9. P. 1275–1288.
- Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts. In Molten salts chemistry. New York etc.: Interscience Publ. 1964. P. 367–425.

## The Activity Coefficient of Cesium in the Melts of the Cs–CsF

V. V. Chebykin<sup>1</sup>, V. M. Ivenko<sup>1</sup>, L. A. Tsiovkina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

From tensimetric data (17 compositions from 0.35 to 89.6 mol % Cs) studies of Cs–CsF melts approximating equations for the coefficients of cesium activity in specific experiments, as well as a General equation describing all experimental points are obtained. The conditions of the experiment and their influence on the error of the experimental data are discussed.

*Keywords:* melts, solutions, activity coefficients, cesium, cesium fluoride

### REFERENCES

1. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A., Krasnov YU.N. Pribor dlya izmereniya davleniya agressivnykh vysokotemperaturnykh sred staticheskim metodom [A device for measuring the pressure of aggressive high-temperature media by the static method] // Zhurnal fiz. Khimii. 1977. **51**. № 7. С. 1848–1850. (in Russian).
2. Chebykin V.V., Ivenko V.M., Tsiovkina L.A., Smirnov M.V. Eksperimental'noye issledovaniye davleniya nasyshchennykh parov rastvorov tseziya v yego rasplavlennykh galogenidakh. I. Sistema Cs–CsF [Experimental investigation of the pressure of saturated vapors of cesium solutions in its molten halides. I. System Cs–CsF]. Sverdlovsk. 1987. Dep. v VINITI 12.01.1987. № 799–B87. (in Russian).
3. Ivenko V.M., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A. Davleniye nasyshchennykh parov kontsentririrovannykh rastvorov kaliya v khlорide, bromide i iodide kaliya [Saturated vapor pressure of concentrated solutions of potassium in chloride, bromide, and potassium iodide] // Rasplavy. 1995. № 3. С. 44–46. (in Russian).
4. Ivenko V.M., Tsiovkina L.A. Koeffitsiyent aktivnosti kaliya v yego kontsentririrovannykh rastvorakh v rasplavlennykh khlорide, bromide i iodide kaliya [The activity coefficient of potassium in its concentrated solutions in molten chloride, bromide and potassium iodide] // Rasplavy. 1998. № 5. С. 48–52. (in Russian).
5. Shishkin V.Yu., Mityayev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnoy plavki [Purification of alkali metal halides by zone melting] // Izv. AN SSSR. Neorgan. Materialy. 1982. **18**. № 11. С. 1917–1918. (in Russian).
6. Glushko V.P. Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv: Sprav, izd-ye [Thermodynamic properties of individual substances: Reference book] M.: Nauka, 1978, 1982. (in Russian).
7. Smirnov M.V., Ivenko V.M. Saturation vapor pressure and thermodynamic properties of potassium solutions in molten binary mixtures of its halides // Electrochimica Acta. 1990. **35**. № 2. P. 529–538.
8. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A. The thermodynamic properties of sodium and potassium dissolved in their molten chlorides, bromides, and iodides // Electrochimica Acta. 1981. **26**. № 9. P. 1275–1288.
9. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts. In Molten salts chemistry. New York etc.: Interscience Publ. 1964. P. 367–425.