

УДК 546.791.4:536.2.081.7

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ СИСТЕМЫ $\text{CeCl}_3\text{--MCl}$ ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$)

© 2023 г. К. О. Боброва^а, *, В. Н. Докутович^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ksujobrova@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2023 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

В работе представлены экспериментальные данные по теплопроводности расплавленных солевых смесей $\text{CeCl}_3\text{--MCl}$, где $M = \text{Li, Na, K, Cs}$. Концентрация трихлорида церия варьируется от 0.25 к 0.75 мольных процентов с шагом 0.25. Исходные соли хлоридов щелочных металлов были аттестованы методом ДСК. Полученные значения температур плавления хорошо согласуются с литературными данными. Безводный трихлорид церия был получен из оксида церия(IV) в 2 этапа: получение кристаллогидрата церия и удаление кристаллизационной воды. Измерения проведены стационарным методом коаксиальных цилиндров в никелевом приборе в интервале температур, индивидуально подобранных для каждого состава. Относительная погрешность измерения не превышает 5%. В работе были оценены конвективный и радиационный вклады в теплоперенос. Значение произведения Прандтля и Грасгофа меньше 1000, что подтверждает отсутствие конвекции. Рассчитанный радиационный вклад в перенос тепла не превышает 2.4%. Теплопроводность всех исследованных расплавов растет с увеличением температуры. Были получены концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов. Теплопроводность уменьшается при переходе от Li к Cs, что обусловлено ростом радиуса катиона щелочного металла и, как следствие, ростом межионного расстояния.

Ключевые слова: теплопроводность, трихлорид церия, хлорид щелочного металла, расплавленная соль, метод коаксиальных цилиндров, перенос тепла

DOI: 10.31857/S0235010623030027, EDN: PRRQTA

ВВЕДЕНИЕ

Переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является одной из важнейших проблем атомной энергетики, актуальной для многих стран, в том числе и для России. На данный момент оксидное отработавшее ядерное топливо перерабатывают по гидрометаллургической схеме, имеющей название PUREX-процесс. Однако используемая в настоящее время гидрометаллургия имеет ряд существенных недостатков: длительная выдержка ОЯТ до процесса переработки, большое количество воды, загрязненной радионуклидами, а также риск распространения радиоактивных материалов [1]. В свою очередь перспективным способом возможного обращения с отходами ядерных реакторов является пирохимическая технология. Поскольку основной процесс состоит в электрохимическом растворении ОЯТ в расплавленных солях, пирохимическая технология обладает рядом преимуществ в сравнении с гидрометаллургией: сокращение времени охлаждения ОЯТ, минимальный риск распространения радиоактивных материалов, высокая радиационная стойкость расплавов солей [2–6]. Основной целью пирохимического способа является извлечение и переработка урана и актиноидов из ОЯТ. Поскольку уран – основной элемент ядерного топливного цикла, то для того,

чтобы максимизировать скорость обработки на стадии электрорафинирования, необходимо проанализировать и предсказать кинетическое поведение урана в расплавленной соли [7].

Поскольку работа с радиоактивными элементами имеет очень серьезные требования по безопасности и требует специального разрешения, использование другого, менее токсичного нерадиоактивного элемента с аналогичными свойствами позволяет изучать электрохимические свойства расплавленных солевых смесей, имитирующие расплавы, содержащие уран. Одним из распространенных элементов, который используют в качестве имитатора урана, является церий. Он имеет такой же ионный радиус, его восстановительный потенциал ближе к урану, чем у других лантанидов [8]. Расплавы хлоридных смесей щелочных металлов и церия также применяют для получения электролизом металлического церия [9, 10]. Следует отметить, что в литературе большой объем исследований посвящен электрохимическим свойствам хлоридов редкоземельных элементов (РЗЭ) [11–15], в том числе электропроводности [16]. Рассмотрены также термодинамические свойства бинарных систем $\text{LnX}_3\text{--MX}$, где $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$ и Br [17–21]. Однако крайне скудны или совсем отсутствуют данные о теплопроводности трихлорида церия в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

Теплопроводность является важным теплофизическим свойством, однако экспериментальное изучение зависимости теплопроводности расплавленных солевых смесей от их состава и температуры до сих пор является очень трудоемким процессом. На основе данных по теплопереносу можно углубить понимание процессов теплообмена. Кроме того, такие данные можно использовать для инженерных расчетов.

Целью работы является получение надежных экспериментальных данных по теплопроводности расплавов $\text{CeCl}_3 + \text{MCl}$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. Концентрация трихлорида церия варьируется от 0.25 к 0.75 мольных процентов с шагом 0.25 в интервале температур.

РЕАКТИВЫ И ИХ ПОДГОТОВКА

- Хлорид лития LiCl безводный фабричного производства марки “х. ч.” (чистота 99.8%).

- Хлориды натрия, калия и цезия (NaCl , KCl , CsCl) марки “ос. ч.” предварительно сушили для удаления воды, а затем подвергали трехкратной зонной перекристаллизации для удаления остаточного количества примесей.

Все хлориды щелочных металлов были аттестованы методом ДСК. На рис. 1, 2 в качестве примера представлены кривые ДСК хлоридов лития и цезия. Полученные температуры плавления были сопоставлены с литературными данными [22] в табл. 1.

- Хлорид церия (CeCl_3) был получен из своего диоксида CeO_2 (чистота 99.99%). Синтез был проведен в два этапа. На первом этапе исходный оксид церия(IV) загружали в кварцевую лодочку и помещали в горизонтальную печь сопротивления. Хлорирование проводили в токе аргона, насыщенного парами CCl_4 при температуре 650°C . Общее время хлорирования достигало 30 ч. В результате была получена смесь продуктов, содержащая кроме трихлорида церия, как исходный диоксид церия, так и промежуточный продукт – оксихлорид церия CeOCl . Полученную смесь растворяли в соляной кислоте, затем отфильтровывали нерастворившийся CeO_2 , а полученный прозрачный раствор упаривали до получения кристаллогидрата состава $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. На втором этапе проводили удаление воды из кристаллогидрата. Для этого $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ загружали в кварцевую лодочку и помещали в горизонтальную печь. Удаление воды проводилось в токе аргона, насыщенного четыреххлористым углеродом, при ступенчатом нагревании до 200°C с выдержкой при температурах удаления кристаллизационной воды [27, 28]. После этого реактор нагревали до 650°C и выдерживали в течение 12 ч для хлорирования возможных продуктов гидролиза. Полученную соль в лодочке

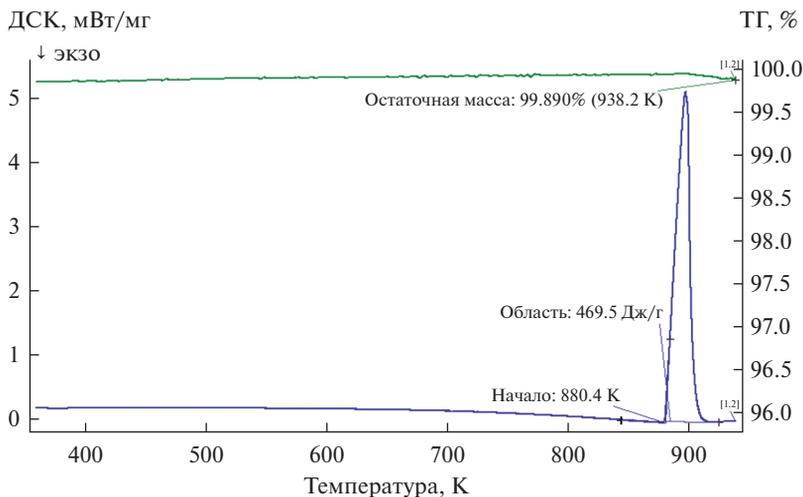


Рис. 1. Аттестация LiCl методом ДСК.

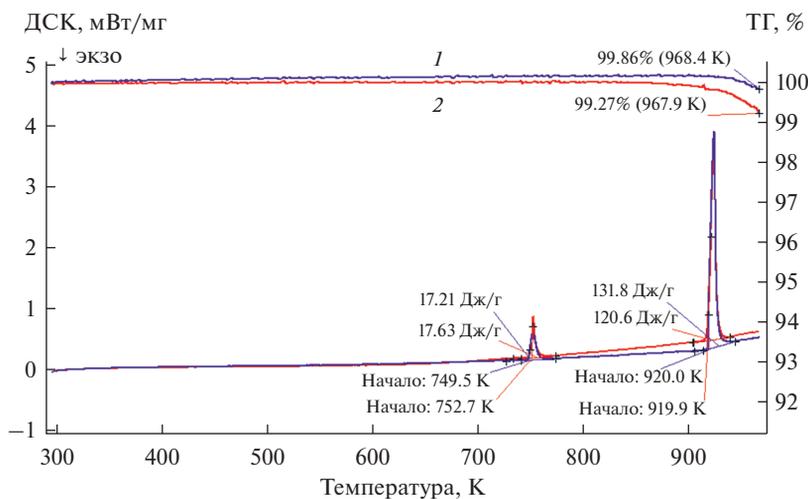


Рис. 2. Аттестация CsCl методом ДСК.

при температуре 250–300°C перемещали из реактора в пробирку, откачивали внутреннюю атмосферу и остужали до комнатной температуры. После чего заполняли пробирку аргоном особой чистоты и переносили ее в перчаточный бокс с инертной атмосферой, где расфасовывали и хранили безводный трихлорид церия.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Для измерения теплопроводности расплавов использовали прибор, состоящий из двух коаксиально расположенных никелевых цилиндров, конструкция которого предложена в работе [29]. Реализация стационарного теплового режима в приборе с коаксиальными цилиндрами позволяет измерить с большой точностью теплопроводность солевого расплава.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных данных и справочных данных

соли	Наши данные		[22]		Наши данные		[22]	
	первый пик		первый пик		второй пик		второй пик	
	$T_{ф.п.}, K$	$\Delta H_{ф.п.}, \text{кДж/моль}$	$T_{ф.п.}, ^\circ C$	$\Delta H_{ф.п.}, \text{кДж/моль}$	$T_{ф.п.}, ^\circ C$	$\Delta H_{ф.п.}, \text{кДж/моль}$	$T_{ф.п.}, ^\circ C$	$\Delta H_{ф.п.}, \text{кДж/моль}$
LiCl	880.4 ± 2	19.9 ± 0.1	883 ± 1	19.75 ± 0.2	–	–	–	–
NaCl	1072.4 ± 2	28.0 ± 0.8	1074 ± 1	28.2 ± 0.2	–	–	–	–
KCl	1046.3 ± 2	27.2 ± 0.8	1044 ± 1	26.32 ± 0.2	–	–	–	–
CsCl*	751 ± 2	2.93 ± 0.1	743 ± 1	2.93 ± 0.4	919.9 ± 2	21.25 ± 0.6	919 ± 1	20.38 ± 0.4

* – Первый пик – температура полиморфного превращения [23, 24], второй пик описывают температуру плавления хлорида цезия [25, 26].

Перенос тепла осуществляется путем теплопроводности (кондуктивной), конвекции и излучения, поэтому необходимо учитывать совместное действие всех видов переноса тепла [30]. Следует отметить, что вклады этих составляющих могут меняться в зависимости от условий проведения эксперимента. Для оценки конвекции обычно используют следующее соотношение [31, 32]:

$$\lambda^*/\lambda = f(Gr, Pr, \xi), \quad (1)$$

где λ^* – экспериментально найденная теплопроводность, λ – теплопроводность в отсутствие конвекции, Gr – число Грасгофа, Pr – число Прандтля, ξ – симплекс, характеризующий геометрию системы для цилиндрической симметрии, равный отношению r_2/r_1 .

Отношение радиусов внешней и внутренней границ солевого слоя в методе коаксиальных цилиндров приблизительно равно единице. Таким образом формула преобразуется в следующий вид: $\lambda^*/\lambda = f(Gr \cdot Pr)$.

Произведение чисел Грасгофа и Прандтля напрямую связано с физическими свойствами расплава следующим выражением:

$$Gr \cdot Pr = \frac{g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot \delta^3}{\eta \cdot a}, \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения, ρ – плотность, α – коэффициент термического расширения, δ – толщина слоя, η – динамическая вязкость, a – температуропроводность.

При условии $Gr \cdot Pr < 1000$ можно считать конвекцию несущественной [31].

Следующим важным вкладом в процесс теплопереноса является радиационный вклад. Его влияние нельзя исключить полностью (особенно при высоких температурах), однако можно минимизировать и оценить. Для учета количества тепла, переносимого в результате переизлучения поверхностей солевого слоя, использовали следующее соотношение [30]:

$$Q_{\text{рад}} = S \cdot \sigma \cdot (\epsilon \cdot T_2^4 - \alpha T_1^4), \quad (3)$$

где S – площадь поверхности слоя, σ – постоянная Стефана-Больцмана, ϵ – эмиссивность излучаемой поверхности при температуре T_2 , α – коэффициент поглощения поверхности, имеющей температуру T_1 .

В случае коаксиальных никелевых цилиндров уравнение 3 принимает следующий вид:

$$Q_{\text{рад}} = S \cdot \sigma \cdot \varepsilon_{\text{пр}} (T_2^4 - T_1^4), \quad (4)$$

$\varepsilon_{\text{пр}}$ – приведенная степень черноты, характеризующая систему.

Никель был выбран в качестве материала цилиндров по двум основным причинам:

- он устойчив к воздействию расплавленных галогенидов щелочных металлов при высоких температурах.
- степень черноты его поверхности меняется в относительно узких пределах от 0.05 при комнатной температуре до 0.19 при 1000°C [30], что существенно снижает радиационный перенос тепла за счет переизлучения по сравнению с другими материалами (графит, молибден, сталь).

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.

Измерения проводили последовательно, изменяя температуру с шагом, обеспечивающим не менее пяти измерений, через промежутки времени, необходимые для термостатирования расплава и проведения измерений. Исследуемый температурный интервал составил 200 градусов. При заданных значениях температуры производили не менее шести замеров разности температур на границах солевого зазора. Теплопроводность рассчитывали по формуле:

$$\lambda = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot h} \cdot \frac{i^2 \cdot R}{\Delta T}, \quad (5)$$

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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Температурные зависимости теплопроводности расплавов CeCl_3 и $\text{CeCl}_3 + \text{MCl}$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$, были измерены стационарным методом коаксиальных цилиндров в интервале температур, который подбирался для каждого состава индивидуально. Начальная точка измерения теплопроводности расплава была при температуре близкой к температуре плавления, а интервал измерений варьировался от 150 до 200 градусов. Для всех полученных значений теплопроводности был учтен вклад радиационного теплопереноса за счет переизлучения стенок цилиндров, предполагая, что все исследуемые расплавы прозрачны в области инфракрасного излучения (0.5–10 мкм).

На рис. 3 в качестве примера приведена температурная зависимость теплопроводности расплавленного трихлорида церия. Как видно из рисунка, теплопроводность возрастает с ростом температуры. Для каждого значения приведен коридор ошибки (относительная общая погрешность измерения теплопроводности методом коаксиальных цилиндров не превышает 5%).

Для этого расплава были оценены конвективный и радиационный вклады в теплоперенос. Используя литературные данные по плотности [33], кинематической вязкости [34], молярной теплоемкости [35] и наши экспериментальные данные по теплопроводности были рассчитаны для температуры 1173 К удельная теплоемкость, динамическая вязкость, мольный объем, коэффициент термического расширения, температуропроводность. Все эти величины были использованы для расчета произве-

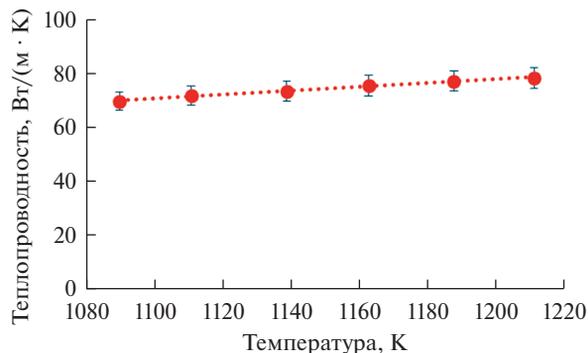


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности расплавленного трихлорида церия.

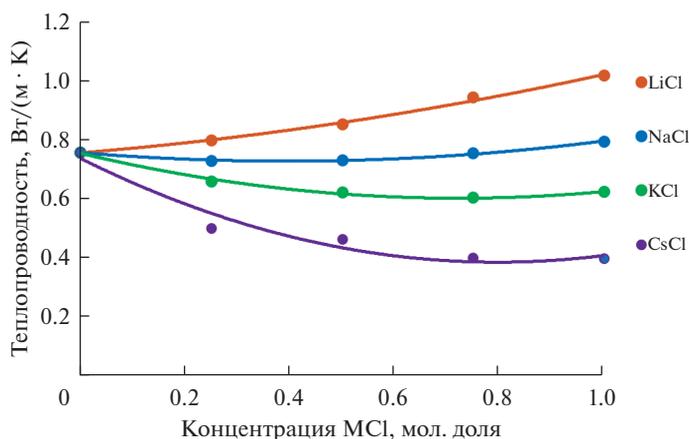


Рис. 4. Концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при 1173 К.

дение Грасгофа и Прандтля по ур. (1). Значение произведения равно 7.35, оно меньше 1000, что позволяет сделать вывод, что конвективный вклад незначителен [31].

По ур. (2) оценили количество тепла, переносимого в результате переизлучения поверхностей коаксиальных никелевых цилиндров. $Q_{\text{рад}} = 0.110$ Вт, что составляет 2.4% от задаваемого теплового потока при максимальной температуре 1173 К.

Таким образом, при измерении теплопроводности конвективным вкладом мы пренебрегли, а радиационный был учтен.

Температурные зависимости теплопроводности исследованных смесей могут быть аппроксимированы линейным уравнением вида:

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

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

Полученные коэффициенты для смесей различных составов приведены в табл. 2. Коэффициенты температурной зависимости a и b рассчитаны из экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при температуре 1173 К. Как видно из рисунка,

Таблица 2. Коэффициенты уравнения температурной зависимости теплопроводности расплавленных смесей хлоридов церия с щелочными металлами

	$\lambda = a + b \cdot T$, Вт/(м · К)	
	a , Вт/(м · К)	$b \cdot 10^4$, Вт/(м · К ²)
CeCl ₃	-0.082	7.16
0.75 LiCl–0.25 CeCl ₃	-0.003	8.07
0.50 LiCl–0.50 CeCl ₃	-0.028	7.51
0.25 LiCl–0.75 CeCl ₃	-0.054	7.27
0.75 NaCl–0.25 CeCl ₃	-0.213	8.25
0.50 NaCl–0.50 CeCl ₃	-0.165	7.63
0.25 NaCl–0.75 CeCl ₃	-0.122	7.26
0.75 KCl–0.25 CeCl ₃	-0.225	7.07
0.50 KCl–0.50 CeCl ₃	-0.171	6.76
0.25 KCl–0.75 CeCl ₃	-0.124	6.67
0.75 CsCl–0.25 CeCl ₃	-0.043	3.77
0.50 CsCl–0.50 CeCl ₃	-0.050	4.36
0.25 CsCl–0.75 CeCl ₃	-0.054	4.73

теплопроводность уменьшается при переходе от Li к Cs, что обусловлено ростом радиуса катиона щелочного металла и, как следствие, ростом межионного расстояния.

Известно, что расплавленные хлориды щелочных металлов являются слабоассоциированными ионными жидкостями, которые содержат малоустойчивые автокомплексные группировки MCl_4^{3-} [36]. При добавлении трихлорида церия к хлориду щелочного металла начинается процесс комплексообразования с появлением комплексных анионов $CeCl_6^{3-}$ и катионов щелочного металла M^+ , с ростом радиуса которых происходит увеличение межионного расстояния и уменьшение теплопроводности. При дальнейшем добавлении трихлорида церия происходит объединение комплексных частиц с постепенным образованием рыхлой трехмерной сетки, характерной для расплавов галогенидов РЗМ [37].

ВЫВОДЫ

Впервые были получены температурные зависимости теплопроводности расплавов $CeCl_3$ и $CeCl_3 + MCl$, где $M = Li, Na, K, Cs$ в индивидуальных для каждого состава интервалах температур. На примере расплавленного трихлорида церия были оценены конвективный и радиационный вклады в теплопроводность. Показано, что конвективный вклад пренебрежимо мал, а радиационный не превышает 2.4%. При этом общая относительная погрешность измерения была оценена в 5%.

Полученные концентрационные зависимости теплопроводности расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при температуре 1173 К объясняются изменением структуры расплава при переходе от слабоструктурированных ионных расплавов хлоридов щелочных металлов к трехмерной сетчатой структуре расплава трихлорида церия. Уменьшение теплопроводности при переходе от Li к Cs происходит из-за увеличения радиуса катиона и соответствующего увеличения межионного расстояния в расплавленной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // *Расплавы*. 2000. № 2. С. 59–65.
2. Ogawa T., Igarashi M. Pyrochemical process in advanced nuclear programs – with emphasis on management of long-lived radionuclides, in: M. Gaune-Escard (Ed.) // *Advances in Molten Salts. From Structural Aspects to Waste Processing*, Begell House Inc., New York, Wallingford, 1999. P. 454–463.
3. Inoue T., Sakamura Y., Iizuka M., Kinoshita K., Usami T., Kurata M., Yokoo T. Actinides recycle by pyrometallurgy in nuclear fuel cycle // *Molten Salts XIII. Proc of Int. Symp. Electrochemical Society. Proceedings 2002–19*. 2002. P. 553–562.
4. Uozumi K., Sakamura Y., Kinoshita K., Hijikata T., Inoue T., Koyama T. Development of pyro-partitioning process to recover minor actinide elements from high level liquid waste // *Energy Procedia*. 2011. 7. P. 437–443.
5. Venneri F., Bowman C. Accelerator-driven systems and fast reactors in advanced nuclear fuel cycles // *A Comparative Study*, Rep. OCDE/NEA. 2002.
6. Kormilitsyn, M.V., Bychkov, A.V., and Ishunin, V.S., in *Proc. GLOBAL'2003*, New Orleans (USA), November 16–20. 2003. P. 782–783.
7. Kim G.-Y., Yoon D., Paek S., Kim S.-H., Kim T.-J., Ahn D.-H. A study on the electrochemical deposition behavior of uranium ion in a LiCl–KCl molten salt on solid and liquid electrode // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2012. **682**. P. 128–135.
8. Marsden K.C., Pesic B. Evaluation of the electrochemical behavior of CeCl_3 in molten LiCl–KCl eutectic utilizing metallic Ce as an anode // *J. The Electrochemical Society*. 2011. **159**. № 6. F111.
9. Смоленский В.В., Новоселова А.В., Бове А.Л. Получение металлического церия высокой чистоты электролизом расплава LiCl–KCl– CeCl_3 // Научно-практическая конференция “Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР”. Екатеринбург. 2020. С. 142–145.
10. Jiang K., Shao Y., Smolenski V., Novoselova A., Liu Q., Xu M., Yan Y., Yu J., Zhang M., Wang J. Electrochemical study of reduction Ce(III) ions and production of high purity metallic cerium by electrorefining in fused LiCl–KCl eutectic // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2020. **878**. 114691.
11. Kim S., Lee S.-H. Electrochemical properties of NdCl_3 and CeCl_3 in molten LiCl–KCl eutectic salt // *Appl. Sci*. 2020. **10**. 7252.
12. Misra M., Raja K.S., Jaques A., Baral S. Effect of addition of multi-component lanthanides to LiCl–KCl eutectic on thermal and electrochemical properties // *ECS Transactions*. 2010. **33**. № 7. P. 351–360.
13. Novoselova A.V., Smolenskii V.V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts // *Radiochemistry*. 2013. № 3. **55**. P. 243–256.
14. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts // *Chemistry for Sustainable Development*. 2004. **12**. P. 105–111.
15. Yoon D., Phongikaroon S. Electrochemical properties and analyses of CeCl_3 in LiCl–KCl eutectic salt // *J. Electrochemical Society*. 2015. **162**. № 10. P. 237–243.
16. Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V., Shishkin V. The electrical conductivity of model melts based on LiCl–KCl, used for the processing of spent nuclear fuel // *Electrochimica Acta*. 2017. **257**. P. 510–515.
17. Takagi R., Rycerz L., Gaune-Escard M. Phase equilibrium in the LnCl_3 – $m\text{Cl}$ mixtures (Ln = Lanthanide; M = Alkali): Thermodynamics and electrical conductivity of the M_3LnCl_6 compounds // *ECS Proceedings Volumes*. 1996. 7. P. 439–467.
18. Gong W., Gaune-Escard M., Rycerz L. Thermodynamic assessment of LiCl– NdCl_3 and LiCl– PrCl_3 quasi-binary systems // *J. Alloys Compd*. 2005. № 396. P. 92–99.
19. Rycerz L., Gaune-Escard M. Mixing enthalpies of TbBr_3 – MBr liquid mixtures // *Z. Nat. A*. 2001. № 56. P. 859–864.
20. Kapała J., Rutkowska I. Thermodynamic properties of the pseudo-binary CsCl – LnCl_3 (Ln = Ce, Pr, Nd) systems // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2004. **28**. P. 275–279.
21. Papatheodorou G.N., Kleppa O.J. Thermodynamic studies of binary charge unsymmetrical fused salt systems. Cerium(III) chloride-alkali chloride mixtures // *The J. Physical Chemistry*. 1974. **78**. № 2. P. 178–181.
22. Глушко В.П., Гурвич Л.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. Л.: Наука, 1982.
23. Макарова Л.И., Алой А.С., Ступин Д.Ю. Изучение влияния CsBr на фазовый переход CsCl эманационным методом // *Радиохимия*. 1969. **11**. С. 116–119.
24. Arell A., Roiha M., Aaltonen M. Direct determination of the transition energy of CsCl at 470°C // *Phys. Kondens. Mater*. 1967. № 6. P. 140–144.
25. Бухалова Г.А., Мардиросова И.В. Диаграмма состояния двойных систем из метафосфатов и хлоридов щелочных металлов // *Журн. неорганической химии*. 1967. № 12. С. 2199–2204.

26. Вержбицкий Ф.Р., Василевская М.М., Буров Г.В., Смирнов М.В. Исследование температурной зависимости электрических свойств ионных кристаллов высокочастотным бесконтактным методом // Труды института электрохимии, Уральский научный центр АН СССР. 1971. № 17. С. 7–10.
27. Ashcroft S.J., Mortimer C.T. The thermal decomposition of lanthanide(III) chloride hydrates // *J. Less-Common Metals*. 1968. P. 14–17.
28. Hong Vu Vu, Sundstrom Johan. The dehydration schemes of rare-earth chlorides // *Thermochimica Acta*. 1997. **307**. P. 37–43.
29. 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.
30. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением. М.: Мир, 1975.
31. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Госиздат, 1952.
32. Осипова В.А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М.: Энергия, 1968.
33. Mellors G.W., Senderoff S. The density and electrical conductance of the molten system cerium–cerium chloride // *J. Phys. Chem.* 1960. **64**. № 3. P. 294–300.
34. Потапов А.М. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов. Дис. ... докт. хим. наук.
35. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. Heat capacity of LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 , DyCl_3 // *J. Alloys Compd.* 1996. **235**. P. 176–181.
36. Tosi M.P. Ordering in metal halide melts // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1993. **44**. P. 173–211.
37. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts: $\text{LnBr}_3\text{--KBr}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) and $\text{NdCl}_3\text{--ACl}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.

THE THERMAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN MIXTURES OF $\text{CeCl}_3\text{--MCl}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) SYSTEMS

K. O. Bobrova¹, V. N. Dokytovich¹

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

The paper presents experimental data on the thermal conductivity of molten salt mixtures $\text{CeCl}_3\text{--MCl}$, where $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. The concentration of cerium trichloride varies from 0.25 to 0.75 mole percent in 0.25 increments. The initial salts of alkali metal chlorides were certified by DSC. The obtained values of melting temperatures are in good agreement with the literature data. Anhydrous cerium trichloride was obtained from cerium(IV) oxide in 2 stages: preparation of cerium crystalline hydrate and removal of water of crystallization. The measurements were carried out by the stationary method of coaxial cylinders in a nickel device in the temperature range individually selected for each composition. The relative measurement error does not exceed 5%. In this work, the convective and radiative contributions to heat transfer were estimated. The value of the product of Prandtl and Grashof numbers is less than 1000, which confirms the absence of convection. The calculated radiative contribution to heat transfer does not exceed 2.4%. The thermal conductivity of all investigated melts increases with increasing temperature. The concentration dependences of molten mixtures of cerium and alkali metal chlorides were obtained. The thermal conductivity decreases upon passing from Li to Cs, which is due to an increase in the radius of the alkali metal cation and, as a consequence, an increase in the interionic distance.

Keywords: thermal conductivity, cerium trichloride, alkali metal chloride, molten salt, coaxial cylinder method, heat transfer

REFERENCES

1. Komarov V.Ye., Smolenskiy V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh [Prospects for the use of molten salts in radiochemical technologies] // *Rasplavy*. 2000. № 2. P. 59–65. [In Russian].
2. Ogawa T., Igarashi M. Pyrochemical process in advanced nuclear programs – with emphasis on management of long-lived radionuclides, in: M. Gaune-Escard (Ed.) // *Advances in Molten Salts. From Structural Aspects to Waste Processing*, Begell House Inc., New York, Wallingford, 1999. P. 454–463.

3. Inoue T., Sakamura Y., Iizuka M., Kinoshita K., Usami T., Kurata M., Yokoo T. Actinides recycle by pyrometallurgy in nuclear fuel cycle // Molten Salts XIII. Proc of Int. Symp. Electrochemical Society. Proceedings 2002-19. 2002. P. 553–562.
4. Uozumi K., Sakamura Y., Kinoshita K., Hijikata T., Inoue T., Koyama T. Development of pyro-partitioning process to recover minor actinide elements from high level liquid waste // Energy Procedia. 2011. 7. P. 437–443.
5. Venneri F., Bowman C. Accelerator-driven systems and fast reactors in advanced nuclear fuel cycles // A Comparative Study, Rep. OCDE/NEA. 2002.
6. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S., in Proc. GLOBAL'2003, New Orleans (USA), November 16–20. 2003. P. 782–783.
7. Kim G.-Y., Yoon D., Paek S., Kim S.-H., Kim T.-J., Ahn D.-H.. A study on the electrochemical deposition behavior of uranium ion in a LiCl–KCl molten salt on solid and liquid electrode // J. Electroanalytical Chemistry. 2012. **682**. P. 128–135.
8. Marsden K.C., Pesic B. Evaluation of the electrochemical behavior of CeCl_3 in molten LiCl–KCl eutectic utilizing metallic Ce as an anode // J. Electrochemical Society. 2011. **159**. № 6. F111.
9. Smolenskiy V.V., Novoselova A.V., Bove A.L. Polucheniye metallicheskogo tseriya vysokoy chistoty elektrolizom rasplava LiCl–KCl– CeCl_3 [Obtaining high-purity metal cerium by electrolysis of LiCl–KCl– CeCl_3 melt] // Nauchno-prakticheskaya konferentsiya “Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroyeniya s ispol'zovaniyem zavershonnykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR”. Yekaterinburg. 2020. P. 142–145. [In Russian].
10. Jiang K., Shao Y., Smolenski V., Novoselova A., Liu Q., Xu M., Yan Y., Yu J., Zhang M., Wang J. Electrochemical study of reduction Ce(III) ions and production of high purity metallic cerium by electrorefining in fused LiCl–KCl eutectic // J. Electroanalytical Chemistry. 2020. **878**. 114691
11. Kim S., Lee S.-H. Electrochemical properties of NdCl_3 and CeCl_3 in molten LiCl–KCl eutectic salt // Appl. Sci. 2020. **10**. 7252.
12. Misra M., Raja K.S., Jaques A., Baral S. Effect of addition of multi-component lanthanides to LiCl–KCl eutectic on thermal and electrochemical properties // ECS Transactions. 2010. **33**. № 7. P. 351–360.
13. Novoselova A.V., Smolenskii V.V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts // Radiochemistry. 2013. № 3. **55**. P. 243–256.
14. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts // Chemistry for Sustainable Development. 2004. **12**. P. 105–111.
15. Yoon D., Phongikaroon S. Electrochemical properties and analyses of CeCl_3 in LiCl–KCl eutectic salt // J. Electrochemical Society. 2015. **162**. № 10. P. 237–243.
16. Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V., Shishkin V. The electrical conductivity of model melts based on LiCl–KCl, used for the processing of spent nuclear fuel // Electrochimica Acta. 2017. **257**. P. 510–515.
17. Takagi R., Rycerz L., Gaune-Escard M. Phase equilibrium in the LnCl_3 – $m\text{Cl}$ mixtures (Ln = Lanthanide; M = Alkali): Thermodynamics and electrical conductivity of the M_3LnCl_6 compounds // ECS Proceedings Volumes. 1996. 7. P. 439–467.
18. Gong W., Gaune-Escard M., Rycerz L. Thermodynamic assessment of LiCl– NdCl_3 and LiCl– PrCl_3 quasi-binary systems // J. Alloys Compd. 2005. № 396. P. 92–99.
19. Rycerz L., Gaune-Escard M. Mixing enthalpies of TbBr_3 – MBr liquid mixtures // Z. Nat. A. 2001. № 56. P. 859–864.
20. Kapała J., Rutkowska I. Thermodynamic properties of the pseudo-binary CsCl– LnCl_3 (Ln = Ce, Pr, Nd) systems // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2004. **28**. P. 275–279.
21. Papatheodorou G.N., Kleppa O.J. Thermodynamic studies of binary charge unsymmetrical fused salt systems. Cerium(III) chloride-alkali chloride mixtures // The J. Physical Chemistry. 1974. **78**. № 2. P. 178–181.
22. Glushko V.P., Gurvich L.V. et al. Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnoye izdaniye [Thermodynamic properties of individual substances. Reference edition]. L.: Nauka, 1982. [In Russian].
23. Makarova L.I., Aloy A.S., Stupin D.Yu. Izucheniye vliyaniya CsBr na fazovyy perekhod CsCl emanatsionnym metodom [Study of the effect of CsBr on the phase transition of CsCl by the emanation method] // Radiokhimiya. 1969. **11**. P. 116–119. [In Russian].
24. Arell A., Roiha M., Aaltonen M. Direct determination of the transition energy of CsCl at 470°C // Phys. Kondens. Mater. 1967. № 6. P. 140–144.
25. Bukhalova G.A., Mardirosova I.V. Diagramma sostoyaniya dvoynnykh sistem iz metafosfatov i khloridov shchelochnykh metallov [State diagram of binary systems from metaphosphates and alkali metal chlorides] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1967. № 12. P. 2199–2204. [In Russian].
26. Verzhbitskiy F.R., Vasilevskaya M.M., Burov G.V., Smirnov M.V. Issledovaniye temperaturnoy zavisimosti elektricheskikh svoystv ionnykh kristallov vysokochastotnym beskontaktnym metodom [Investigation of the temperature dependence of the electrical properties of ionic crystals by a high-

- frequency non-contact method] // Trudy instituta elektrokhemii, Ural'skiy nauchnyy tsentr AN SSSR. 1971. № 17. P. 7–10. [In Russian].
27. Ashcroft S.J., Mortimer C.T. The thermal decomposition of lanthanide(III) chloride hydrates // *J. Less-Common Melts*. 1968. P. 14–17.
 28. Hong Vu Vu, Sundstrom Johan. The dehydration schemes of rare-earth chlorides // *Thermochimica Acta*. 1997. **307**. P. 37–43.
 29. 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.
 30. Siegel R., Howell J. *Teploobmen izlucheniym* [Heat transfer by radiation]. M.: Mir, 1975. [In Russian].
 31. Lykov A.V. *Teoriya teploprovodnosti* [Theory of heat conduction]. M.: Gosizdat, 1952. [In Russian].
 32. Osipova V.A. *Eksperimental'noye issledovaniye protsessov teploobmena* [Experimental study of heat transfer processes]. M.: Energy, 1968. [In Russian].
 33. Mellors G.W., Senderoff S. The density and electrical conductance of the molten system cerium–cerium chloride // *J. Phys. Chem.* 1960. **64**. № 3. P. 294–300.
 34. Potapov A.M. *Transportnyye svoystva rasplavlennykh khloridov lantanidov i ikh binarnykh smesey s khloridami shchelochnykh metallov* [Transport properties of molten lanthanide chlorides and their binary mixtures with alkali metal chlorides]. Diss.. degree of Dr. Chem. Sciences. [In Russian].
 35. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. Heat capacity of LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 , DyCl_3 // *J. Alloys Compd.* 1996. **235**. P. 176–181.
 36. Tosi M.P. Ordering in metal halide melts // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1993. **44**. P. 173–211.
 37. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts: $\text{LnBr}_3\text{--KBr}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) and $\text{NdCl}_3\text{--ACl}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.