На правах рукописи

Кеслер Ксения Олеговна

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД И ФТОРИД ЦЕРИЯ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена в лаборатории расплавленных солей им. М.В. Смирнова ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

Научный руководитель:	**Докутович Василий Николаевич**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией расплавленных солей им. М.В. Смирнова ИВТЭ УрО РАН
Официальные оппоненты:	**Денисов Виктор Михайлович,** доктор химических наук, процессор кафедры физической и неорганической химии ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
	Волкович Владимир Анатольевич, кандидат химических наук, доцент кафедры редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Ведущая организация:	ФГБУН Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «04» февраля 2026 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН: https://ihte.ru/?page_id=23956

Отзывы на автореферат, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания просим высылать по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, учёному секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: n.p.kulik@ihte.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработки темы исследования

Расплавленные галогениды и их смеси широко применяются в электрохимической промышленности для электролитического получения металлов, включая редкоземельные, а также для извлечения, очистки металлов и сплавов, создания покрытий с особыми свойствами. Благодаря высокой теплопроводности и устойчивости к воздействию высоких температур расплавленные соли находят применение в концентрирующих солнечных электростанциях, системах аккумулирования тепловой энергии, а также в качестве реакционных сред и теплоносителей в высокотемпературных установках, включая ядерные, например, тройная эвтектическая смесь 0,465LiF–0,115NaF–0,42KF (FLiNaK). Кроме того, расплавленные соли рассматриваются как потенциальные растворители делящихся материалов и минорактинидов в активных зонах жидкосолевых реакторов. В условиях перехода к замкнутому ядерному топливному циклу и необходимости утилизации продуктов деления исследование теплофизических свойств расплавов приобретает стратегическое значение.

Переработка отработавшего ядерного топлива остаётся одной из ключевых задач атомной энергетики. Традиционные гидрометаллургические методы характеризуются образованием значительных объёмов радиоактивных отходов и высоким риском распространения радионуклидов. Пирохимические технологии, основанные на использовании расплавленных солей, позволяют сократить время охлаждения отработавшего топлива, уменьшить объём отходов и повысить безопасность переработки. Основное внимание при этом уделяется извлечению и разделению урана, плутония и редкоземельных продуктов деления.

Церий, являющийся одним из основных редкоземельных элементов, накапливающихся в продуктах деления ядерного топлива, представляет особый интерес для таких исследований. Металлический церий получают электрохимическим или металлотермическим методами из расплавленных хлоридов и фторидов церия либо их смесей. Он широко используется в металлургии, производстве специальных стёкол, огнеупорной керамики, электронике и химической промышленности, а также служит имитатором плутония благодаря сходству их структурных и термодинамических характеристик. Это позволяет безопасно моделировать процессы, протекающие в радиоактивных средах, с использованием церийсодержащих систем.

Несмотря на наличие значительного объёма данных по физико-химическим и электрохимическим свойствам хлоридов и фторидов редкоземельных элементов, а также по

термодинамике бинарных смесей LnX_3–MX (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd; M = Li, Na, Cs; X = F, Cl, I, Br), для системы FLiNaK–CeF_3 аналогичные сведения представлены лишь в отдельных исследованиях. Теплоёмкость, теплопроводность и температуропроводность являются важными теплофизическими свойствами, необходимыми для выбора оптимального состава расплава и расчётов теплового баланса в металлургии и энергетике. Современные экспериментальные данные немногочисленны и часто плохо согласуются с результатами прежних работ или теоретических моделей, что определяет актуальность исследования теплофизических свойств расплавленных солевых смесей в зависимости от их состава и температуры.

Цель диссертационной работы – установление взаимосвязи изобарной теплоёмкости, теплопроводности и температуропроводности расплавленных солевых смесей $CeCl_3$–MCl (где M = Li, Na, K, Rb, Cs) и (1-n) FLiNaK–n CeF_3 (n = 0–0,30 мольных долей) с их ионным составом и структурой.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. экспериментальное определение коэффициента удельной теплопроводности расплавов трихлорида церия и его смесей с хлоридами щелочных металлов, эвтектической смеси фторидов лития, натрия, калия, содержащей трифторид церия в зависимости от состава и температуры;
2. оценка радиационного вклада теплопроводности для ионных расплавов разной степени черноты;
3. анализ температурных и концентрационных зависимостей молярной теплопроводности исследованных расплавов;
4. измерение удельной теплоёмкости при постоянном давлении растворов фторида церия в расплаве FLiNaK вблизи температуры ликвидуса;
5. оценка концентрационных и температурных зависимостей температуропроводности изученных расплавов на основании полученных экспериментальных данных по теплопроводности и теплоёмкости.

Научная новизна

Впервые экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости коэффициента теплопроводности расплавов трихлорида церия и его смесей с хлоридами щелочных металлов, растворов трифторида церия в эвтектической смеси FLiNaK.

Выполнена оценка радиационного вклада теплопроводности для расплавленных смесей FLiNaK и 0,85FLiNaK – 0,15CeF_3 методом коаксиальных цилиндров с изменяемой толщиной солевого слоя.

Проанализировано влияние аниона на молярную теплопроводность для расплавленных смесей изокатионного состава 0,75FLiNaK–0,25CeF_3 и 0,75ClLiNaK–0,25$CeCl_3$.

Впервые получены значения удельной изобарной теплоёмкости вблизи температуры ликвидуса расплавленной смеси FLiNaK с различным содержанием фторида церия.

Предложено эмпирическое уравнение для расчёта изобарной теплоёмкости хлоридных расплавов вблизи их температуры ликвидуса.

Получены значения температуропроводности в зависимости от температуры и состава для всех изученных систем.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе зависимости удельной и молярной теплопроводности, изобарной теплоёмкости и температуропроводности от температуры и состава могут быть использованы как справочные данные при теплотехнических расчётах. Анализ этих зависимостей подтверждает имеющиеся представления о кондуктивном механизме теплопереноса в ионных расплавах.

Методология и методы исследования

Поскольку для прецизионных измерений коэффициента теплопроводности требуются высокочистые исходные соли, большое внимание уделяли их тщательной подготовке. Синтез трихлорида церия проводили в лабораторном реакторе с использованием четырёххлористого углерода в качестве хлорирующего агента. Контроль качества получаемого безводного трихлорида церия осуществляли методом «пробы на растворимость». Галогениды щелочных металлов обезвоживали при температуре 673 К. Для удаления остаточного количества примесей в хлоридах щелочных металлов применяли трёхкратную зонную перекристаллизацию. Фазовый состав трифторида церия определяли методом рентгенофазового анализа (РФА).

Исходные соли и смеси солей аттестовывали методом дифференциальной сканирующей калориметрии, определяя их температуры и энтальпии плавления.

Коэффициент теплопроводности измеряли стационарным методом коаксиальных цилиндров, удельную изобарную теплоёмкость солевых смесей – методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Положения, выносимые на защиту

1. Температурные и концентрационные зависимости коэффициентов удельной и молярной теплопроводности расплавленных трихлорида церия и его смесей с хлоридами щелочных металлов, а также растворов трифторида церия в расплаве эвтектической смеси фторидов лития, натрия, калия.

2. Зависимость изобарной теплоёмкости от состава расплавленной смеси FLiNaK – CeF_3.

3. Оценка влияния радиационного вклада на теплопроводность расплавленных смесей FLiNaK и 0,85FLiNaK–0,15CeF_3 в зависимости от толщины слоя солевого расплава.

4. Эмпирическое уравнение изобарной теплоёмкости для хлоридов щелочных, щелочноземельных, переходных, редкоземельных металлов и их смесей.

5. Температурные и концентрационные зависимости коэффициентов температуропроводности расплавленных трихлорида церия и его смесей с хлоридами щелочных металлов, а также растворов трифторида церия в расплаве эвтектической смеси фторидов лития, натрия, калия.

Достоверность полученных результатов исследования

Достоверность полученных результатов обеспечена систематическими исследованиями с использованием современных приборов и средств измерений, комплексным подходом к инструментальным методам физико-химических измерений и использованием в работе аттестованных образцов. Исследования проводили в атмосфере аргона с использованием реагентов высокой степени чистоты.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных твёрдых электролитов» (Екатеринбург, 2023) и XVI Российской конференции с международным участием по теплофизическим свойствам веществ (РКТС – 16, Махачкала, Дагестан).

Публикации

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в 6 публикациях, в том числе в 3 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 статье, индексируемой в базе данных РИНЦ, а также в 2 тезисах докладов всероссийской и международной конференций.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, включающего 248 источников. Работа изложена на 116 страницах, содержит 29 рисунков, 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость, сведения об апробации работы.

В первой главе диссертационной работы содержится обзор литературы, посвященный нестационарным и стационарным методам измерения теплопроводности [1], а также рассмотрены преимущества и недостатки каждого метода. Аргументирован выбор метода коаксиальных цилиндров для измерения коэффициента теплопроводности. Описан выбор объектов хлоридных и фторидных систем с солями церия, обеспечивающих широкий варьируемый интервал как по составу, так и по температуре, позволяющих провести комплексное исследование зависимости теплофизических характеристик от состава, структуры и температуры. Проанализированы и описаны литературные данные о методах измерения удельной изобарной теплоёмкости.

Во второй главе рассмотрены методологические вопросы очистки индивидуальных хлоридов щелочных металлов путём метода многократной зонной перекристаллизации [2], где особое внимание уделялось хлориду лития, склонному к высокотемпературному гидролизу. Для удаления кислородных примесей через его расплав дополнительно пропускали сухой хлороводород. Все полученные безводные хлориды щелочных металлов были аттестованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Описано двухэтапное приготовление индивидуального трихлорида церия из его диоксида в установке, принцип работы которой объяснён в работе [3], и его аттестация. Солевые смеси $CeCl_3$–MCl (где M = Li, Na, K, Rb, Cs) готовились в мольных отношениях $CeCl_3$/MCl = 0,25/0,75, 0,5/0,5 и 0,75/0,25, затем выдерживались в инертной атмосфере при температуре, превышающей температуру плавления самого тугоплавкого компонента смеси, в течение времени, достаточного для их полной гомогенизации. Для подтверждения корректности фазового состава полученных смесей каждый образец аттестовывался методом ДСК (рисунок 1).

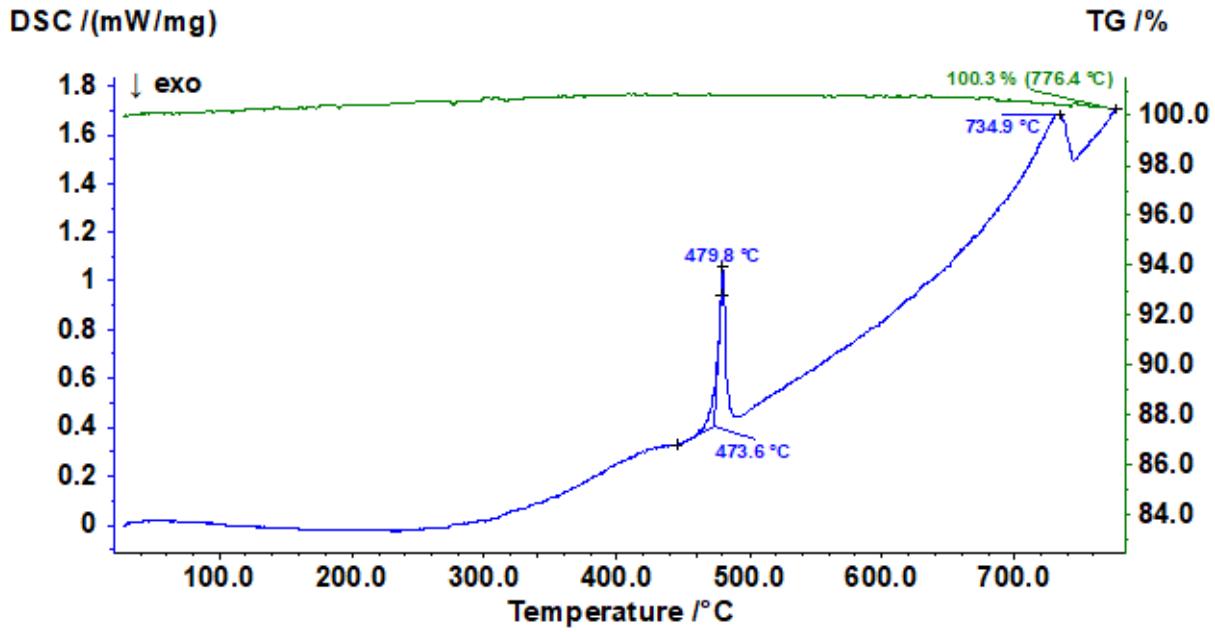


Рисунок 1 — Аттестация солевой смеси состава 0,25LiCl-0,75$CeCl_3$ методом ДСК

В работе использовался безводный трифторид церия фабричного производства (чистота 99,99%), рентгенофазовый анализ подтвердил отсутствие примесных фаз. Смесь FLiNaK готовили из фторида лития, натрия и гидрофторида калия на воздухе, что обеспечивало удаление органических примесей, которые присутствуют в исходных солях марок чда, за счет их окисления кислородом воздуха до CO_2, H_2O, N_2. Полученный продукт аттестовали методом ДСК по температуре и энтальпии его плавления. Смеси FLiNaK–CeF_3 с мольной долей трифторида церия от 0,05 до 0,3 готовили путём растворения фторида церия в расплавленной смеси FLiNaK. Процесс проводили в инертной атмосфере аргона при температуре 1073 К в течение 8 – 12 часов в зависимости от заданной концентрации CeF_3. Аттестация проводилась методом ДСК.

Детально описан прибор, состоящий из двух коаксиально расположенных никелевых цилиндров, конструкция которого предложена в работе [4], а схема представлена на рисунке 2.

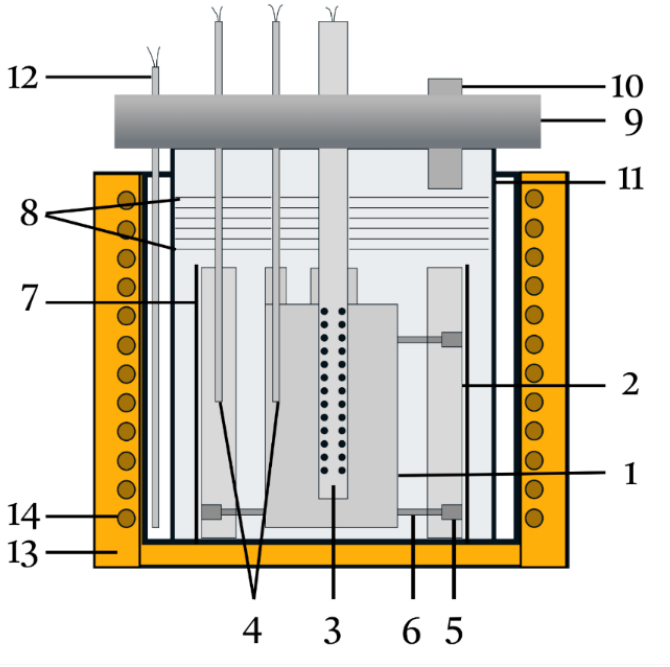


Рисунок 2. Схема установки для измерения теплопроводности методом коаксиальных цилиндров, где 1,2 — никелевые цилиндры, 3 — нагреватель, 4 — измерительные термопары, 5 — крепежные болты, 6 — вставки из нитрида бора, 7 — никелевый стакан, 8 — никелевые экраны, 9 — резиновая пробка, 10 — газоподводящая трубка, 11 — кварцевая колба, 12 — дифференциальная термопара, 13 — печь, 14 — обмотка печи.

Перенос тепла в солевом расплаве осуществляется путём теплопроводности, конвекции и излучения, поэтому при проведении эксперимента необходимо учитывать совместное действие всех видов переноса тепла. Для оценки конвекции обычно используют произведение чисел Грасгофа и Прандтля, которое напрямую связано с физическими свойствами расплава. В трубчатой конструкции нашего прибора при условии $Gr \cdot Pr < 1000$ можно считать конвекцию не существенной [5]. Следующим важным вкладом в процесс теплопереноса является радиационный, состоящий из двух компонентов: теплоперенос за счёт переизлучения стенок цилиндров и теплоперенос, обусловленный степенью черноты расплава. Оба эти вклада были учтены. Приведена оценка погрешности измерений теплопроводности методом коаксиальных цилиндров.

Описана методика измерения изобарной теплоёмкости с помощью синхронного термоанализатора STA 449C Jupiter. Для каждого состава проводили не менее трёх измерений с одинаковыми условиями: температурный диапазон 303-1073 К, скорость нагрева 10 К/мин, атмосфера – аргон высокой чистоты, тигли изготовлены из сплава Pt-Rh с пробитыми крышками. При определении характеристических температур принимали во внимание только результаты второго и последующих опытов. Это обусловлено тем, что

первое нагревание часто сопровождается побочными процессами, связанными с удалением влаги, летучих примесей, а также возможной релаксацией структуры образца. Особенно это актуально для гигроскопичных солей, таких как хлориды редкоземельных металлов и их смеси с хлоридами щелочных металлов. Теплоёмкость (Ср) определяли методом отношений, состоящим из следующих этапов:

1. Определение базовой кривой с пустыми тиглями;
2. Измерение с эталонным образцом;
3. Измерение с исследуемым образцом.

Расчёт значений проводили по формуле:

$$C_{p,S} = \frac{DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline}}{DSC_{St+pan} - DSC_{zeroline}} * \frac{m_{St}}{m_S} C_{p,St}, \quad (1)$$

где DSC_{s+pan}, DSC_{st+pan}– экспериментальный сигнал от образца (S) и тигля (pan), в который образец помещен, и стандарта (St) и тигля соответственно, $DSC_{zeroline}$ – экспериментальный сигнал от пустого тигля (нулевая линия), m – масса, Ср (S), Ср (St) – удельная теплоемкость. Погрешность измерений определена паспортом прибора и оценивается в ~ 5%.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты измерения коэффициентов теплопроводности расплавленных солевых смесей $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs. Измерения проводили в интервалах от точки плавления до температур, превышающих её на 100-200 K.

Теплопроводность рассчитывали по формуле:

$$\lambda = K * \frac{W}{\Delta T} = \frac{ln\frac{r_2}{r_1}}{2*\pi*h} * \frac{W}{\Delta T}, \quad (2)$$

$$W = i^2 * R \quad (3)$$

где W – мощность теплового потока, Вт; Вт, K - константа прибора, $м^{-1}$; ΔT разность температур на границах солевого расплава; i – сила тока, подаваемого на нагреватель, А; R – сопротивление нагревателя, Ом.

Коэффициенты теплопроводности всех изученных расплавов возрастают с увеличением температуры. Температурные зависимости теплопроводности исследованных смесей могут быть аппроксимированы линейным уравнением вида:

$$\lambda = a + b \cdot T, \quad (4)$$

где λ – теплопроводность, Вт/(м·К); a, b – коэффициенты уравнения; T – температура, К.

Коэффициенты a и b температурной зависимости рассчитаны из экспериментальных данных методом наименьших квадратов и приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Коэффициенты уравнения температурной зависимости теплопроводности расплавленных смесей хлоридов церия с щелочными металлами

Состав солевого расплава	$\lambda=a + b \times T$, 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 RbCl – 0,25 $CeCl_3$	-0,347	7,62
0,50 RbCl – 0,50 $CeCl_3$	-0,241	6,86
0,25 RbCl – 0,75 $CeCl_3$	-0,181	6,68
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

Увеличение теплопроводности с ростом температуры можно объяснить особенностями механизма переноса тепла в ионных жидкостях. С одной стороны, с ростом температуры происходит увеличение межионного расстояния, что негативно сказывается на количестве «соударений» между структурными единицами, с другой стороны, кинетическая энергия ионов растёт, что увеличивает частоту их колебаний и число «активных соударений». Частота колебаний с увеличением температуры растёт быстрее, чем межионное расстояние, что и приводит к положительному наклону температурной зависимости коэффициента теплопроводности.

На рисунке 3 в качестве примера приведены концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при 1073 К.

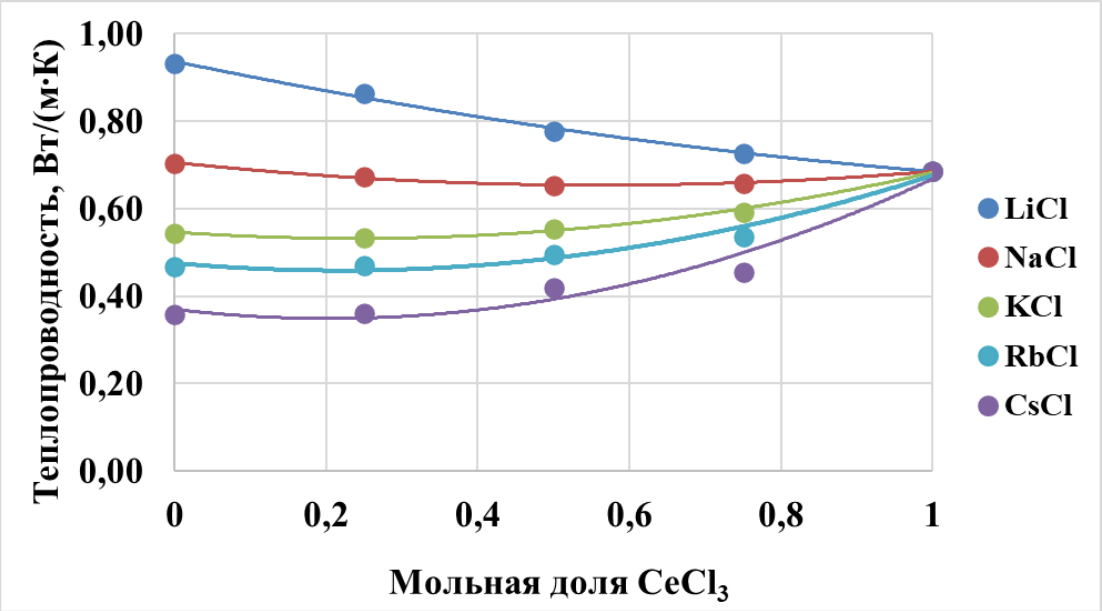


Рисунок 3 — Концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при 1073 К

Нелинейный характер концентрационных зависимостей коэффициентов теплопроводности напрямую связан с изменениями структуры расплава, происходящими с увеличением концентрации трихлорида церия. В работах [6-7] установлено, что в расплавленных RCl_3 (особенно вблизи температуры плавления) порядок расположения катионов и анионов, характерный для кристаллов, прослеживается на протяжении ~ 10 ближайших расстояний катион-катион. При добавлении галогенида щелочного металла к галогениду церия происходит постепенное разрушение сетки, при этом степень упорядоченности структуры расплава уменьшается. В расплаве появляются два сорта ионов: комплексные анионы CeX_6^{3-} и катионы щелочного металла M^+. Структура расплава по мере увеличения содержания галогенида щелочного металла становится всё более сходной со структурой индивидуального галогенида соответствующего щелочного элемента.

Приведены коэффициенты температурных зависимостей, аппроксимированные линейными уравнения, для расплавленных смесей FLiNaK с мольной долей фторида церия от 0 до 0,3 (таблица 2).

Таблица 2 — Коэффициенты уравнения температурной зависимости теплопроводности расплавленных смесей FLiNaK–CeF_3

Состав солевой смеси	λ=a + b × T, Вт/(м·К)	
	a, Вт/(м·К)	$b \cdot 10^4$, Вт/(м·$К^2$)
FLiNaK	0,385	5,0
0,95FLiNaK – 0,05CeF_3	0,359	4,5
0,9FLiNaK – 0,10CeF_3	0,345	4,0
0,85FLiNaK – 0,15CeF_3	0,389	3,0
0,8FLiNaK – 0,20CeF_3	0,354	3,0
0,75FLiNaK – 0,25CeF_3	0,354	2,5
0,7FLiNaK – 0,30CeF_3	0,311	2,5

На рисунке 4 приведена концентрационная зависимость теплопроводности расплавленных смесей FLiNaK с CeF_3 при 1073 К.

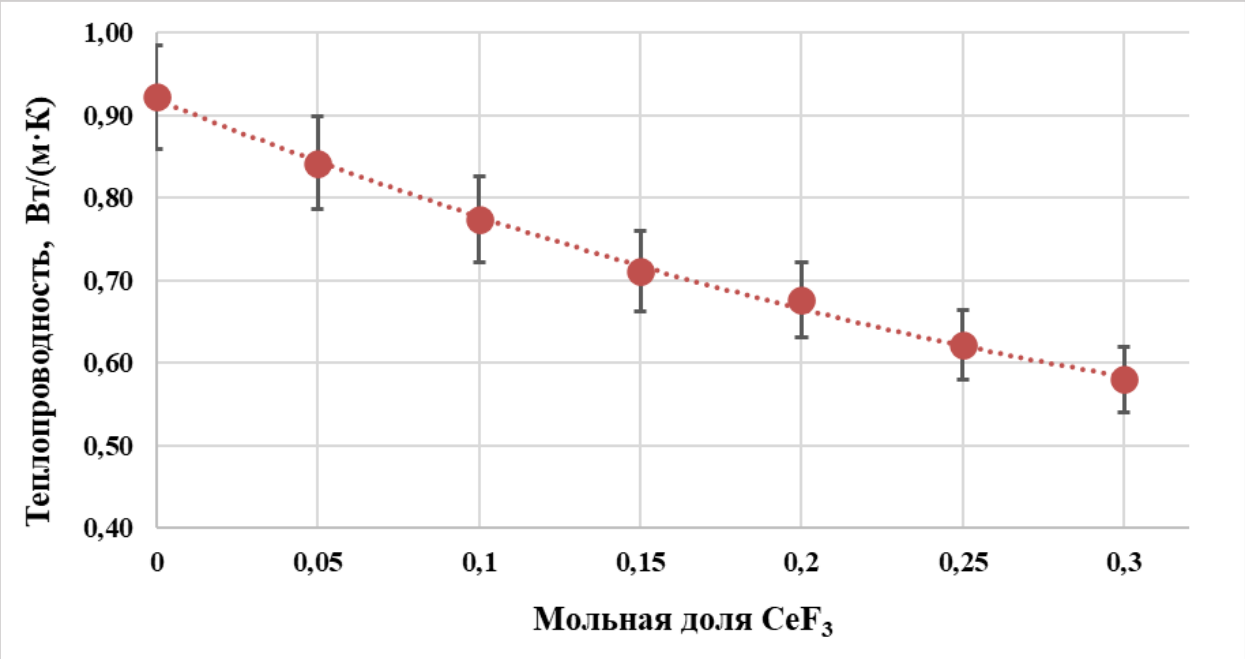


Рисунок 4 — Концентрационная зависимость теплопроводности расплавленных смесей FLiNaK с CeF_3 при 1073 К

Для всех изученных смесей в широком интервале температур теплопроводность увеличивается с ростом температуры. Механизм теплопереноса аналогичен механизму передачи тепла в хлоридных солевых расплавах. В исследованном интервале концентраций фторида церия теплопроводность расплава уменьшается с увеличением его содержания, что

связано с изменением структуры расплава в процессе комплексообразования и ростом количества комплексных группировок вида [CeF_6^{3-}, CeF_7^{4-} и CeF_8^{5-}].

Для оценки радиационного вклада в полученных значениях эффективной теплопроводности согласно методике, описанной в главе 2 (раздел 2.2) были проведены экспериментальные исследования с переменным зазором (толщиной солевого слоя расплава). Объектами исследования были выбраны два солевых расплава: эвтектическая смесь FLiNaK, 0,85FLiNaK – 0,15CeF_3. Первая смесь частично прозрачная в области инфракрасного излучения [8], вторая имеет иную, предположительно большую, степень черноты. Теплопроводность расплавленных смесей FLiNaK и 0,85FLiNaK – 0,15CeF_3 в пределах погрешности эксперимента не зависит от ширины слоя расплавленной соли. Следовательно, радиационный вклад в теплопроводность, обусловленный степенью черноты расплава, пренебрежимо мал или отсутствует. Добавление трифторида церия в концентрации до 0,15 мольной доли не приводит к существенному увеличению степени черноты расплава FLiNaK, что свидетельствует о малом влиянии CeF_3 на оптические свойства смеси в инфракрасном диапазоне.

Во всех исследованных системах наблюдается выраженный нелинейный характер изменения молярной теплопроводности с увеличением содержания $CeCl_3$, что свидетельствует о наличии неаддитивных эффектов, обусловленных межионными взаимодействиями и изменением структуры расплава. Молярная теплопроводность возрастает с ростом температуры. Идентичная тенденция наблюдается и у удельной теплопроводности. При переходе от лития к цезию молярная теплопроводность расплавленных смесей уменьшается.

Оценено влияние природы аниона на молярную теплопроводность расплавов на примере двух смесей одинакового катионного состава: 0,75FLiNaK–0,25CeF_3 и 0,75ClLiNaK–0,25$CeCl_3$. При этом под 0,75ClLiNaK–0,25$CeCl_3$ подразумевается модельный хлоридный аналог фторидной системы FLiNaK–CeF_3, полученный путём комбинации экспериментальных значений теплопроводности смесей 0,75LiCl–0,25$CeCl_3$, 0,75NaCl–0,25$CeCl_3$ и 0,75KCl–0,25$CeCl_3$ с учётом мольных долей соответствующих компонентов, идентичных их содержанию во фторидной эвтектической смеси FLiNaK. Такой подход позволяет оценить влияние замены фторидного аниона на хлоридный при неизменном соотношении катионов. Молярная теплопроводность обеих смесей увеличивается с ростом температуры в диапазоне 973–1073 K. Однако их абсолютные значения существенно различаются. Для фторидной смеси 0,75FLiNaK–0,25CeF_3 молярная теплопроводность находится в пределах 22–23,5 Вт·м²/(моль·К), в то время как у хлоридного аналога 0,75ClLiNaK–0,25$CeCl_3$ — в диапазоне 11,5–13,5 Вт·м²/(моль·К). Таким образом, значения

для 0,75FLiNaK–0,25CeF_3 превышают аналогичные значения для 0,75ClLiNaK–0,25$CeCl_3$ более чем в 1,7 раза во всём температурном диапазоне. Это указывает на значительное влияние природы аниона на эффективность теплопереноса при сопоставимом катионном составе. Более высокая молярная теплопроводность фторидной системы может быть обусловлена меньшими размерами и меньшей массой фторид-анионов по сравнению с хлорид-анионами, что приводит к более эффективной передаче энергии между частицами.

В четвёртой главе были определены значения удельной изобарной теплоёмкости расплавленных смесей FLiNaK, содержащих от 0 до 0,20 мол. дол. CeF_3 методом ДСК. В таблице 3 полученные значения удельной изобарной теплоемкости сопоставлены с рассчитанными по эмпирическому уравнению из работы [9] и методом молекулярной динамики [10].

Таблица 3 — Сопоставление экспериментальных значений удельной теплоёмкости с литературными данными

Концентрация CeF_3, мол. дол.	C_p, Дж / (г· К)		
	Наши данные	[9]	[10]
0	2,102 ±0,105	2,234	–
0,05	1,706 ± 0,085	1,926	1,502
0,10	1,791 ± 0,090	1,702	1,369
0,15	1,504 ± 0,075	1,532	1,254
0,20	1,430 ± 0,072	1,400	–

Экспериментальные значения удельной изобарной теплоёмкости демонстрируют хорошее согласие (в пределах погрешности 5%) с результатами, рассчитанными по эмпирическому уравнению, предложенному в работе В. А. Хохлова и соавторов, тогда как данные, полученные методом молекулярной динамики, ниже их примерно на 20%.

В этой работе методом ДСК не удалось добиться воспроизводимых значения удельной теплоёмкости при постоянном давлении расплавленных хлоридных смесей, поэтому для оценки теплоёмкости было выведено эмпирическое уравнение (5) зависимости C_p от обратной молярной массы с использованием имеющихся в литературе значений удельной изобарной теплоёмкости хлоридов щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов и их смесей.

$$C_p = \frac{66{,}47}{M} + 0{,}167 \pm 0{,}2 \qquad (5)$$

За основу было взято уравнение для фторидов [9], основанное на эмпирической зависимости экспериментальных значений теплоёмкости от обратной молярной массы. Полученное в данной работе уравнение (5) может быть использовано для оценки удельной изобарной теплоемкости хлоридных расплавов, у которых данные в литературе отсутствуют, а экспериментальное измерение может быть затруднено.

В пятой главе была рассчитана температуропроводность расплавленных смесей $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs с содержанием 0,25, 0,5 и 0,75 мольной доли трихлорида церия и смесей (1-n) FLiNaK – n CeF_3, где n = 0-0,20 мольной доли с шагом 0,05 мольной доли. Формула для расчёта:

$$a = \frac{\lambda}{C_p * \rho}, \quad (6)$$

где λ - коэффициент теплопроводности, ρ - плотность расплавленной солевой смеси, C_p - удельная изобарная теплоёмкость.

Для расчёта температуропроводности расплавленных хлоридных и фторидных смесей были использованы полученные автором коэффициенты теплопроводности, значения удельной теплоёмкости при постоянном давлении и рассчитанные значения плотности.

Концентрационная зависимость температуропроводности смеси FLiNaK–CeF_3 при температуре 1023 К представлена на рисунке 5.

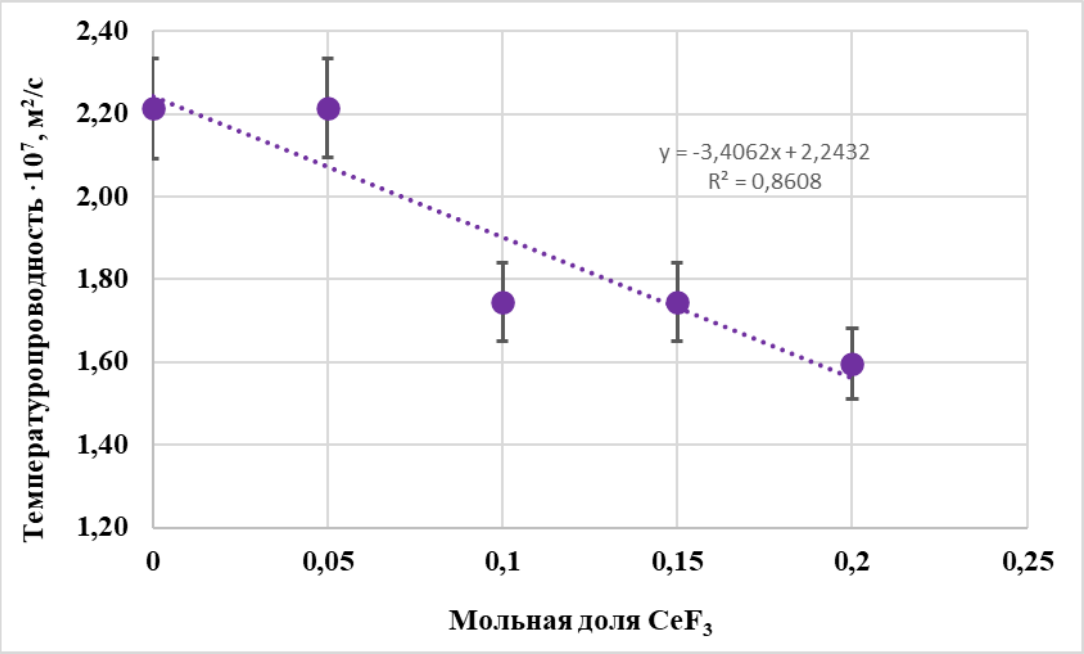


Рисунок 5 — Концентрационная зависимость температуропроводности смеси FLiNaK–CeF_3 при температуре 1023 К

Температуропроводность расплавов уменьшается с увеличением концентрации трифторида церия, что полностью коррелирует с поведением теплопроводности и

объясняется увеличением количества комплексных группировок состава [CeF_6^{3-}, CeF_7^{4-} и CeF_8^{5-}]. На рисунке 6 представлены температурные зависимости коэффициентов температуропроводности для расплавленной системы FLiNaK–nCeF_3.

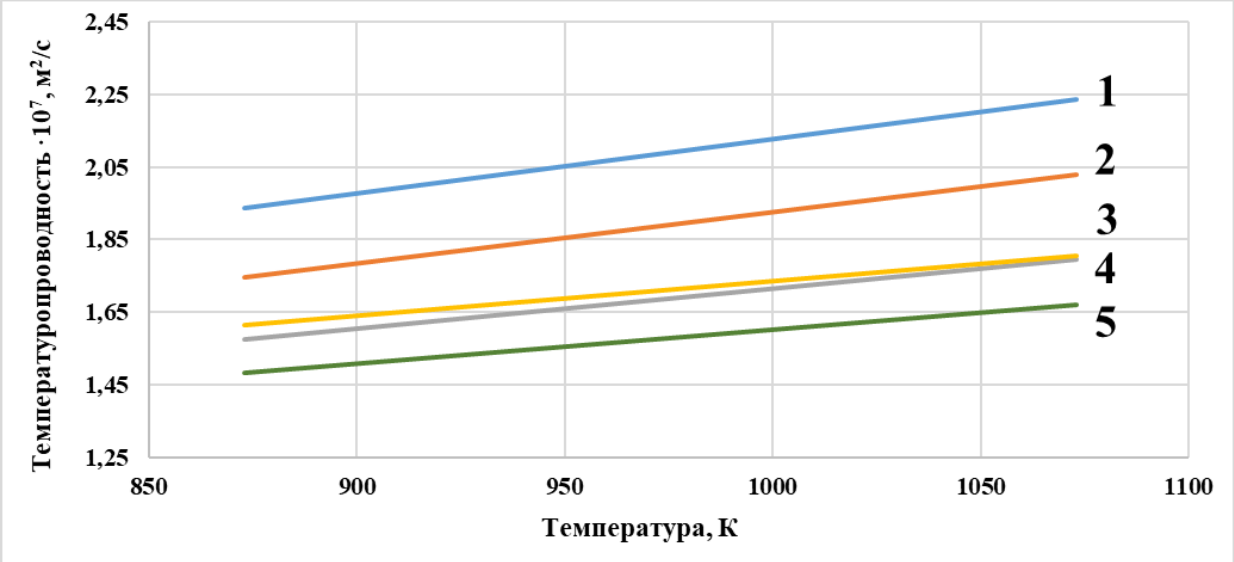


Рисунок 6 — Температурные зависимости коэффициентов температуропроводности для расплавленной системы FLiNaK–CeF_3, где 1 - FLiNaK, 2 - 0,95FLiNaK–0,05CeF_3, 3 - 0,9FLiNaK–0,1CeF_3, 4 - 0,85FLiNaK–0,15CeF_3, 5 - 0,8FLiNaK–0,2CeF_3

При увеличении мольной доли трифторида церия значения температуропроводности уменьшаются и меняется угол наклона, что связано с увеличением количества комплексных группировок. В то же время с увеличением температуры возрастает и величина коэффициента температуропроводности. Описанные зависимости полностью повторяют поведения коэффициента теплопроводности для аналогичных систем.

Для системы $CeCl_3$–MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs коэффициенты температуропроводности были посчитаны аналогично. На рисунке 7 в качестве примера приведены концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при 1023 К.

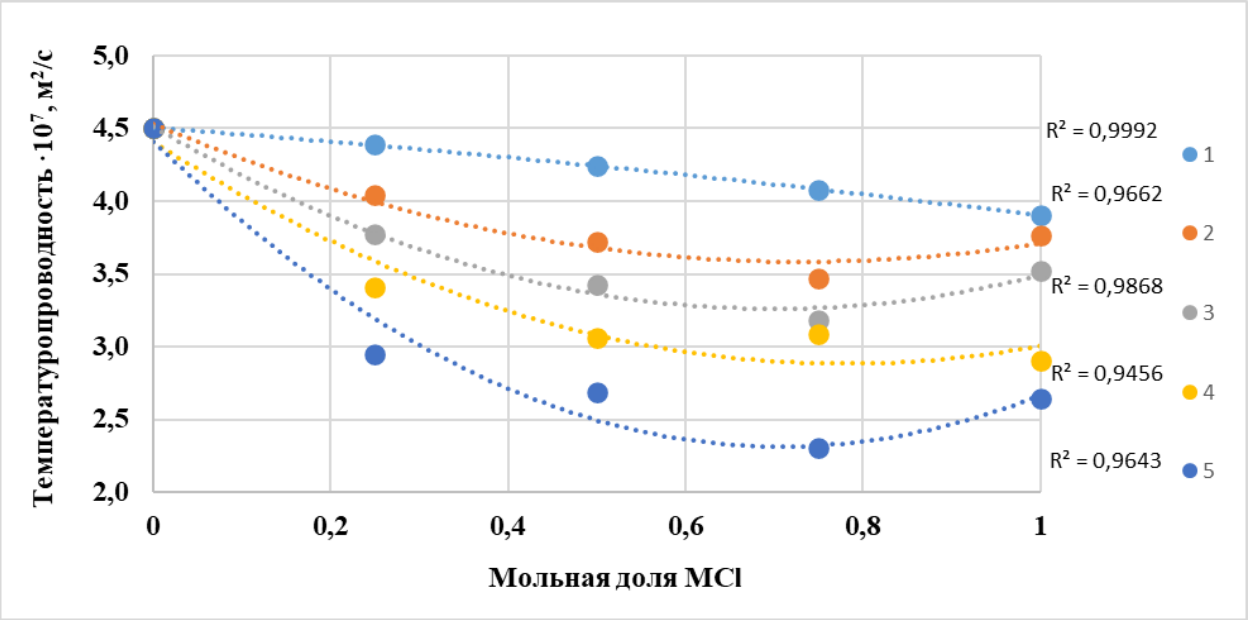


Рисунок 7 — Концентрационная зависимость температуропроводности хлоридных систем при температуре 1023 K, где LiCl–$CeCl_3$ (1), NaCl–$CeCl_3$ (2), KCl–$CeCl_3$ (3), RbCl–$CeCl_3$ (4), CsCl–$CeCl_3$ (5)

При переходе от лития к цезию температуропроводность расплавленных смесей уменьшается. Во всех исследованных составах наблюдается рост температуропроводности с повышением температуры, что согласуется с общими закономерностями для ионных расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объекты исследования диссертационной работы – расплавы бинарных смесей $CeCl_3$–MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) с концентрацией трихлорида церия 25; 50 и 75 мол.%, а также растворы трифторида церия в эвтектическом расплаве состава 0,465LiF–0,115NaF–0,42KF (FLiNaK), содержание фторида церия в которых изменялось от 0 до 30 мол. % с шагом 5 мол.%. Впервые измерена удельная и рассчитана молярная теплопроводность бинарных смесей в интервале температур 773–1223 K и многокомпонентных растворов – от температуры плавления до 1073 K.

На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что во всех изученных расплавах теплопроводность повышается с ростом температуры, поскольку при этом частота колебаний ионов в расплаве растёт быстрее, чем расстояние между ними.

2. Показано, что во всём концентрационном интервале трихлорида церия в его смесях с хлоридами щелочных металлов наблюдаются отрицательные отклонения теплопроводности от аддитивных значений. При переходе от хлорида лития к хлориду

цезия максимальное отрицательное отклонение увеличивается с 4% до 25% в результате уменьшения эффективного катионного потенциала от 13,16 до 5,99 $нм^{-1}$, что свидетельствует о росте устойчивости образующихся в этих расплавах комплексных ионов $[CeCl_6]^{3-}$.

3. Обнаружено уменьшение теплопроводности расплавленных смесей FLiNaK–CeF_3 с увеличением содержания CeF_3 от 0 до 30 мол. %, обусловленное ростом числа комплексных ионов $[CeF_6]^{3-}$ и снижением количества свободных фторид-анионов.

4. Для оценки влияния типа аниона на молярную теплопроводность – характеристику, отнесённую к одинаковому количеству номинальных частиц, участвующих в переносе тепла, проведено её сопоставление для расплавленных смесей изокатионного состава 0,75FLiNaK–0,25CeF_3 и 0,75ClLiNaK–0,25$CeCl_3$. Показано, что молярная теплопроводность фторидной системы превышает более чем в 1,7 раза во всём изученном температурном диапазоне хлоридный аналог, свидетельствуя об увеличении актов обмена энергией между частицами из-за меньшего размера и меньшей массы фторид-анионов по сравнению с хлорид-анионами.

5. Экспериментально доказано, что теплопроводность расплавленных смесей FLiNaK и 0,85FLiNaK–0,15CeF_3 не зависит от толщины слоя солевого расплава, которую изменяли в интервале от 0,5 мм до 2,0 мм, что указывает на пренебрежимо малый радиационный вклад в теплоперенос, а также на отсутствие существенных изменений степени черноты солевого расплава при растворении в галогенидах щелочных металлов солей редкоземельных элементов.

6. Впервые измерена удельная изобарная теплоёмкость расплавов FLiNaK–CeF_3 вблизи их температуры ликвидуса. Из полученных данных рассчитана молярная изобарная теплоёмкость, которая возрастает от 85 до 105 Дж/(моль · К) с увеличением концентрации фторида церия от 0 до 20 мол. %, что объясняется увеличением количества устойчивых комплексных ионов.

7. На основании анализа литературных сведений об удельной изобарной теплоёмкости 80 расплавов хлоридов щелочных, щелочноземельных, переходных, редкоземельных металлов и их смесей предложено эмпирическое уравнение, связывающее эту характеристику с обратной величиной молярной массы расплава. Полученная зависимость может служить для расчётной оценки теплоёмкости других хлоридных расплавов при отсутствии экспериментальных данных.

8. На основе полученных значений теплопроводности и теплоёмкости для всех изученных расплавов впервые рассчитаны температурные и концентрационные зависимости температуропроводности. Установлено, что температуропроводность во всех

случаях увеличивается с ростом температуры, а её концентрационные зависимости симбатны аналогичным зависимостям теплопроводности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ БЫЛИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Научные статьи:

1. **Боброва (Кеслер) К.О.** Теплопроводность расплавленных смесей системы $CeCl_3$–MCl (M = Li, Na, K, Cs) / **Боброва (Кеслер) К. О.**, Докутович В. Н. // Расплавы. — 2023. — № 3. — С. 287–297.

2. **Kesler K.O.** The molten mixture FLiNaK–CeF_3: Dependence of thermal conductivity and heat capacity on composition and temperature / **Kesler K. O.**, Dokutovich V. N., Korzun I. V. // Russian Metallurgy (Metally). — 2024. — No. 2. — P. 217–224.

3. **Kesler K.O.** Radiative Contribution to Thermal Conductivity for FLiNaK–CeF_3 Molten Mixtures Used as an Example / **Kesler K. O.**, Dokutovich V. N. // Russian Metallurgy (Metally). — Vol. 2025. — No. 2. — P. 247–251.

4. **Kesler K.** Thermal diffusivity of molten $CeCl_3$–MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) mixtures / **Kesler K.**, Dokutovich V. // Electrochem. Mater. Technol. — 2025. —Vol. 4. — No. 3. — P. 20254058.

Тезисы докладов:

1. **Боброва (Кеслер) К.О.** ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ FLiNaK С ДОБАВЛЕНИЕМ CeF_3/ **Боброва (Кеслер) К. О.**, Докутович В. Н. // Сборник материалов XIX Российской конференции. — Екатеринбург. —2023. — С. 96-99

2. **Боброва (Кеслер) К.О.** КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ FLiNaK-CeF_3 / **Боброва (Кеслер) К. О.**, Докутович В. Н. // XVI Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16). — Махачкала. — 2023. — С. 93.

Цитируемая литература

1. Кондратьев Г. М. Тепловые измерения / Г. М. Кондратьев. — Москва; Ленинград: Машгиз, 1957. — 244 с.

2. Шишкин В. Ю. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки / В. Ю. Шишкин, В. С. Митяев // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. — 1982. — Т. 18, № 11. — С. 1917–1918.

3. Лаптев Д. М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах $LnCl_3$–$LnCl_2$: дис. … докт. хим.наук : 02.00.04 / Лаптев Дмитрий Мартемьянович. — Новокузнецк, 1996. — 394 с.

4. Smirnov M. V. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures / M. V. Smirnov, E. S. Filatov, V. A. Khokhlov // Electrochimica Acta. — 1987. — Vol. 32, № 7. — P. 1019–1026.

5. Осипова В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена / В. А. Осипова. — Москва; Ленинград: Энергия, 1964. — 328 с.

6. Tatlipinar H. Atomic size effect on local coordination and medium-range order in molten trivalent metal chlorides / H. Tatlipinar, Z. Akdeniz, G. Pastore, M. P.Tosi // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1992. — Vol. 4, № 46. — P. 8933–8944.

7. Wasse J. C. Structure of molten trivalent metal bromides studied by using neutron diffraction: the systems $DyCl_3$, YBr_3, $HoBr_3$ and $ErBr_3$ / J. C. Wasse, P. S. Salmon, R. G. Delaplane// Journal of Physics: Condensed Matter. — 2000. — Vol. 12, № 46. — P. 9539–9550.

8. Derdeyn W. B Optical spectroscopy of molten fluorides: Methods, electronic and vibrational data, structural interpretation, and relevance to radiative heat transfer / W. B. Derdeyn, S. Mastromarino, R. Gakhar et al. // Journal of Molecular Liquids. — 2023. — Vol. 385. — Art. 121936.

9. Khokhlov V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures / V. Khokhlov, V. Ignatiev, V. Afonichkin // Journal of Fluorine Chemistry. — 2009. — Vol. 130, № 1. — P. 30–37.

10. Zakiryanov D. The physicochemical properties of the CeF_3–FLiNaK molten mixture: an in silico study / D. Zakiryanov // Molecular Simulation. — 2023. — Vol. 49, № 8. — P. 845–854.