ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Кеслер Ксения Олеговна

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД И ФТОРИД ЦЕРИЯ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Докутович Василий Николаевич

Екатеринбург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 10

1.1 Методы измерения теплопроводности 10

1.2 Выбор объектов исследования 15

1.3 Методы измерения теплоёмкости 16

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 21

2.1 Подготовка индивидуальных солей и приготовление их смесей 21

2.1.1 Подготовка индивидуальных хлоридов и приготовление их смесей 21

2.1.2 Подготовка индивидуальных фторидов и приготовление их смесей 28

2.2 Методика измерения теплопроводности методом коаксиальных цилиндров .. 31

2.3 Оценка погрешности измерений теплопроводности 38

2.3.1 Расчёт систематической погрешности измерения теплопроводности 39

2.3.2 Расчёт случайной погрешности измерения теплопроводности 43

2.4 Методика измерения теплоёмкости 43

ГЛАВА 3. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ 46

3.1 Теплопроводность смесей $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs 46

3.2 Теплопроводность смесей FLiNaK – CeF_3 56

3.3 Молярная теплопроводность расплавленных солевых смесей 62

3.4 Выводы по главе 68

ГЛАВА 4. ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ 70

4.1 Удельная изобарная теплоёмкость смесей FLiNaK – CeF_3 70

4.2 Удельная изобарная теплоёмкость смесей $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs 71

4.3 Выводы по главе 73

ГЛАВА 5. ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ 74

5.1 Температуропроводность смесей FLiNaK – CeF_3 75

5.2 Температуропроводность смесей $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs 80

5.3 Оценка погрешности расчёта коэффициентов температуропроводности для всех систем 87

5.4 Выводы по главе 87

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 88

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 90

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Расплавленные галогениды и их смеси широко применяются в электрохимической промышленности для электролитического получения металлов, в том числе редкоземельных [1–5], а также для извлечения и очистки различных металлов и их сплавов [6–8] и создания покрытий с особыми свойствами [9]. Благодаря эффективному переносу тепла расплавленные соли находят применение в производстве концентрирующих солнечных электростанций и системах аккумулирования тепловой энергии [10–13], используются как реакционные среды для химических процессов [14], а также как теплоносители в установках, работающих при высоких температурах, включая ядерные, например, тройная эвтектическая смесь 0,465LiF–0,115NaF–0,42KF (FLiNaK) [15–23]. Кроме того, они рассматриваются в качестве растворителя делящихся материалов и миноактинидов в активных зонах жидкосолевых реакторов [24–26]. В условиях перехода к замкнутому ядерному топливному циклу и необходимости утилизации продуктов деления исследование теплофизических свойств расплавленных солей приобретает стратегическое значение [27].

Переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) остаётся одной из важнейших задач атомной энергетики. В настоящее время в основном применяется гидрометаллургическая схема (PUREX-процесс), имеющая ряд недостатков: необходимость длительной выдержки ОЯТ, образование значительных объёмов жидких радиоактивных отходов и риск распространения радионуклидов [28]. Пирохимическая технология обладает преимуществами: сокращение времени охлаждения ОЯТ, снижение риска распространения радиоактивных материалов и высокая радиационная стойкость расплавов солей [29–33]. Основная её цель состоит в извлечении и переработке урана, плутония и продуктов деления [34].

При получении металлического церия металлотермическим или электрохимическим методами используют как индивидуальные расплавы хлорида и фторида церия, так и их смеси. Он является одним из основных редкоземельных элементов, накапливающихся в продуктах распада ядерного топлива, поэтому

одним из перспективных методов его получения может стать переработка ОЯТ. Церий находит широкое применение в металлургии, при производстве специальных стёкол, огнеупорной керамики, электроники, в химической промышленности, а также используется в качестве имитатора плутония. Он обладает схожими с плутонием структурными и термодинамическими характеристиками: близкими температурами плавления и параметрами решётки трифторидов, сопоставимыми ионными радиусами Ce^{3+} и Pu^{3+}, а также близкими значениями окислительно-восстановительных потенциалов [35–37]. Соли церия используют при изучении коррозионных процессов, сепарации элементов и тепломассопереноса без риска работы с радиоактивными материалами.

В литературе накоплен значительный материал по электрохимическим свойствам хлоридов редкоземельных элементов [38–42], а также электропроводности [43] и термодинамике бинарных систем LnX_3–MX (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd; M = Li, Na, Cs; X = F, Cl, I, Br) [44–48]. Для эвтектической смеси FLiNaK накоплен значительный объём данных о её физико-химических и электрохимических свойствах, тогда как для системы FLiNaK–CeF_3 сведения о тех же свойствах ограничиваются отдельными публикациями. 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 изобарной теплоёмкости 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 теплоемкости.

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) на дифрактометре MiniFlex 600, Rigaku Corporation, Япония.

Исходные соли и смеси солей аттестовывали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449 F1, Jupiter, NETZSCH, Германия, определяя их температуры и энтальпии плавления.

Коэффициент теплопроводности измеряли стационарным методом коаксиальных цилиндров, удельную изобарную теплоёмкость солевых смесей – методом дифференциальной сканирующей калориметрии (прибор STA 449 F1, Jupiter, NETZSCH, Германия).

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.

Личный вклад

Общая концепция работы сформулирована совместно с научным руководителем к.х.н. В. Н. Докутовичем. Постановка целей и задач исследования, анализ и обсуждение результатов экспериментов проводились научным руководителем и автором. Личный вклад автора состоит в подборе и изучении

литературных данных, подготовке и проведении экспериментов, а также обработке и оформлении полученных результатов в виде тезисов и статей.

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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Методы измерения теплопроводности

Изучение процессов переноса тепла в ионных расплавах до сих пор является актуальной и необходимой задачей. Однако проведение таких исследований сопряжено с рядом трудностей, что приводит к большому объёму противоречивых литературных данных.

Из научной литературы известно, что теплопроводность ионных расплавов, как правило, выше, чем у молекулярных жидкостей, но значительно уступает значениям, характерным для расплавленных металлов [49-50]. Вне зависимости от специфики исследуемой среды, основой количественного анализа теплопереноса служит закон Фурье, согласно которому плотность теплового потока q в неподвижной среде пропорциональна градиенту температуры dT/dx. Этот фундаментальный закон лежит в основе всех методик экспериментального определения теплопроводности, включая как стационарные, так и нестационарные тепловые режимы:

$$Q = -\lambda \, grad \, T \tag{1.1}$$

Постоянная величина λ является коэффициентом теплопроводности среды (теплопроводностью).

Закон Фурье выполняется, если перенос тепла путём конвекции и радиации отсутствует. Конвективный перенос возможен за счёт градиента плотности вещества в условиях разницы температур в гравитационном поле. Радиационный перенос тепла связан с возможностью поглощения и излучения электромагнитных волн средой и на её границах. На основании вышеизложенного коэффициент теплопроводности, измеряемый экспериментально, является величиной эффективной ($\lambda_{эфф}$), которая включает в себя кондуктивную теплопроводность ($\lambda_{конд}$), конвективную составляющую ($\lambda_{конв}$) и радиационный вклад ($\lambda_{рад}$):

$$\lambda_{эфф} = \lambda_{конв} + \lambda_{конд} + \lambda_{рад} \tag{1.2}$$

Слагаемые, составляющие эффективную величину, зависят как от условий проведения эксперимента, так и от агрегатного состояния среды и её оптических

свойств. Поэтому необходим учёт влияния этих факторов для оценки каждого вклада в величину теплопроводности. Например, с ростом температуры увеличивается значение конвективного и радиационного вклада, а от природы расплавленных индивидуальных солей и химического состава их смесей зависит механизм взаимодействия и обмена энергией между частицами расплава.

Существующие методы измерения теплопроводности делятся на две основные группы — стационарные и нестационарные, в зависимости от характера создаваемого температурного поля и способа возбуждения теплового потока. Классификация методов измерения теплопроводности представлена в работе [51].

Нестационарные методы измерения теплопроводности основаны на наблюдении за изменением температуры во времени после подачи теплового импульса. Эти методы позволяют проводить быстрые измерения и не требуют достижения стационарного теплового потока, что делает их удобными для высокотемпературных исследований. Однако такие методы требуют высокой точности в регистрации температуры и времени. Нестационарными методами измерения являются методы лазерной вспышки и тонкой нагретой нити.

Главными преимуществами метода лазерной вспышки [52-53] являются короткое время измерения, небольшой размер образца по сравнению со стационарными методами, неразрушающее измерение, дополнительно можно измерить удельную теплоёмкость [54-62]. Вместе с тем выявлен ряд значимых недостатков: для получения значения коэффициента теплопроводности необходимо непосредственно измерить температуропроводность, а искомая величина вычисляется с учётом известных значений теплоёмкости и плотности, что делает малодоступным способ для получения данных для новых, неисследованных или малоисследованных образцов, узкие температурные интервалы исследований, обусловленные высокой коррозионной активностью расплавленных солей [63-65] и существенная погрешность результатов измерений из-за особенностей математической модели и алгоритма аппроксимации кривой [66-69], что напрямую связано с конструкционными особенностями тиглей и ползучестью соли [70-71].

Метод тонкой нагретой нити [72-74], обладая небольшим временем единичного измерения, имеет весомый недостаток в виде поляризационного эффекта, что влечет за собой изменение состава расплава у поверхности нити-электрода. При изоляции нити от расплава [75] защитным чехлом и прослойкой в виде газовой среды возникает необходимость учёта термосопротивления чехла [76]. Влияние указанных факторов можно снизить путём калибровки измерительных приборов по расплавам с достоверными значениями коэффициента теплопроводности. До настоящего времени, кроме расплавленных нитратов калия и натрия, устойчивых только до температур 720 – 770 К, воспроизводимых разными исследователями данных по теплопроводности других ионных расплавов, особенно в температурном интервале 800 – 1300 К, не получено.

Стационарные методы измерения теплопроводности основываются на установлении стабильного температурного поля в образце, где градиент температуры не изменяется во времени. Система находится в близком к термодинамическому равновесию состоянии, и измерения проводятся при неизменных условиях. Эти методы отличаются высокой точностью и воспроизводимостью результатов, так как температурное распределение в материале стабилизируется, кроме того, имеют более развитый математический аппарат для широкого температурного интервала. Однако они требуют длительного времени для достижения стационарного состояния. В частности для исследования расплавленных солей были использованы методы плоского источника тепла, который аналогично методу тонкой нагретой нити [77-78] имеет недостаток в виде поляризационного эффекта, плоского слоя [79-80], вращающегося диска [81], тонкой перемычки [82], не получившие, однако, широкого распространения из-за трудности учета теплопотерь и, вследствие этого, малой точности определения теплопроводности (10 – 25 %).

Метод коаксиальных цилиндров тоже относится к группе стационарных методов. Основным его преимуществом является радиальное распределение тепла, которое позволяет явно существенно снизить теплопотери и точнее фиксировать поток тепла, проходящий через слой исследуемого солевого расплава. К тому же,

при реализации данного метода, по сравнению с нестационарными методами, легче учитывать случайные и систематические ошибки при измерениях.

Основой метода коаксиальных цилиндров являются два соосно расположенных цилиндра, которые изготовлены из одного материала с высокой теплопроводностью. Источник тепла представляет из себя нагреватель, расположенный во внутреннем цилиндре. Разность температур на границах солевого зазора измеряют при достижении стационарного теплового режима [83-84] с помощью термопар, спаи которых помещены в специальные каналы внутри обоих цилиндров.

Коэффициент теплопроводности рассчитывается согласно уравнению:

$$\lambda = \frac{q \cdot ln\frac{r_1}{r_2}}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot (T_1 - T_2)}, \quad (1.3)$$

где q – стационарный тепловой поток, проходящий через солевой расплав, ограниченный поверхностями полого внешнего цилиндра с внутренним радиусом r_2 и внутреннего цилиндра с радиусом r_1; l – высота внутреннего цилиндра; T_1 и T_2 – температуры внутренней и внешней поверхностей цилиндрического слоя расплава.

Величина краевых эффектов нивелируется за счёт достаточной протяжённости солевого слоя, в отличие от метода плоского слоя, толщина расплава составляет 0,5-3 мм, в то время как изотермическая зона по высоте цилиндров 50-100 мм, что приводит к уменьшению радиальной и аксиальной конвекции в расплаве. При уменьшении толщины зазора между цилиндрами отклонение от соосного расположения приводит к увеличению погрешности измеряемой величины теплопроводности. Оптимальная ширина зазора составляет 1 мм.

Метод коаксиальных цилиндров был использован для получения значений коэффициента теплопроводности нитратных [85], галогенидных [86-94] и карбонатных [95-96] расплавов. В работах были использованы различные материалы для изготовления цилиндров: серебро, платина, сталь, тантал, графит, молибден. В ходе экспериментов выяснилось, что в температурном интервале 900-

1400 К конструкционные элементы, изготовленные из вышеперечисленных материалов, несовместимы с расплавами галогенидов. Например, сталь подвержена коррозии в заданном температурном интервале, что влечёт за собой появление сторонних компонентов в солевом расплаве и изменению поверхности цилиндров. Графит увеличивает измеряемую величину за счёт участия более теплопроводных взвешенных частиц углерода в теплопереносе. Серебро имеет низкую температуру плавления (1133,7 К), ввиду чего не представляется возможным проведение экспериментов в указанном температурном интервале. В работах [97-99] в качестве материала для цилиндров была использована платина, которая не имеет вышеуказанных недостатков. Тем не менее, несмотря на превосходные термические и химические свойства платины, её применение ограничено. Поэтому в качестве альтернативы был использован никель [93, 100, 101], обладающий хорошей устойчивостью к коррозии и высокой температурной стабильностью.

Для фиксации цилиндров друг относительно друга были использованы различные металлические фиксаторы, как в работе [102]. Однако в таком случае не представлялось возможным учесть долю теплового потока, который прошёл через данные конструкционные элементы прибора, что приводило к завышению истинных значений коэффициента теплопроводности. Более того, такая конструкционная особенность предполагала использование прибора единожды, что способствовало увеличению ошибки измерения до 10-15% [103] из-за возрастания случайных погрешностей. Коаксиальную установку внутреннего цилиндра во внешнем полом цилиндре осуществляли при помощи фиксаторов из спечённого оксида алюминия, которые имели длину, равную зазору (1,5 ± 0,01 мм). Оксид алюминия применялся в качестве материала для фиксаторов при работе с расплавами хлоридных солевых смесей благодаря его высокой термостойкости и инертности к данным соединениям. Для фторидных расплавленных систем, обладающих более высокой химической активностью, использовался нитрид бора, отличающийся превосходной коррозионной стойкостью и стабильностью при высоких температурах. Величина теплопроводности материалов вкладышей

(спечённого оксида алюминия и нитрида бора) одного порядка с величиной теплопроводности исследуемых солей, а их небольшие размеры обеспечивают минимальное влияние на величину общего теплового потока. Совокупность этих факторов позволила сократить экспериментальную погрешность.

Резюмируя весь международный опыт, для измерения коэффициента теплопроводности расплавленных галогенидных смесей, содержащих соли церия, был использован стационарный метод коаксиальных цилиндров, конструкция которого предложена в работе [104]. Метод коаксиальных цилиндров обладает рядом преимуществ: он обеспечивает осесимметричное температурное поле, что упрощает математическую обработку результатов; позволяет реализовать стабильные и воспроизводимые градиенты температуры за счёт контролируемой геометрии зазора; имеет высокую чувствительность к изменению теплового потока при малом объёме исследуемого вещества; а также обеспечивает надёжную термическую изоляцию, сводя к минимуму потери тепла. Эти достоинства делают метод особенно эффективным для измерения теплопроводности расплавов при температурах, достигающих 1223 К.

1.2 Выбор объектов исследования

Выбор в качестве объектов исследования систем $CeCl_3$–MCl (где M = Li, Na, K, Rb, Cs) и (1-n) FLiNaK–n CeF_3 (n = 0–0,30 мольных долей) обусловлен как фундаментальной значимостью, так и прикладной перспективностью данных расплавов. Галогениды церия характеризуются высокой температурной стабильностью, ионной природой проводимости, что делает их подходящими для изучения. Изменение концентрации хлоридов в системе $CeCl_3$–MCl позволяет варьировать ионную структуру и оптическую плотность расплава. Исследуемые составы (0,25; 0,5; 0,75 мольных долей MCl) охватывают диапазон от обогащённых по $CeCl_3$ систем до разбавленных смесей. Температурные интервалы жидкого состояния для этих систем варьируются в пределах 800–1200 К в зависимости от состава: повышение содержания хлорида щелочного металла приводит к понижению температуры плавления смеси и расширению доступного интервала

жидкой фазы. Изучение теплофизических свойств расплавов $CeCl_3$–MCl, которые являются компонентами электролитов при электрохимическом получении церия, важны для практических расчётов теплообмена используемых в промышленности аппаратов.

Система FLiNaK–CeF_3 выбрана с учётом её высокой термической и химической стабильности. Эвтектическая смесь FLiNaK плавится при 725 K, а растворимость CeF_3 в ней достигает ~ 0,30 мольной доли при температуре 1023 K [105-106], что и определило исследуемый концентрационный диапазон. Изменение содержания трифторида церия позволяет проследить влияние ионной структуры и оптической плотности на теплоперенос. Эксперименты проводились в температурном диапазоне от температуры плавления исследуемого состава до значений, превышающих её приблизительно на 200 градусов (как правило, до 1073 K).

Таким образом, обе группы систем обеспечивают широкий варьируемый интервал как по составу, так и по температуре, позволяя провести комплексное исследование зависимости теплофизических характеристик от состава, структуры и температуры.

1.3 Методы измерения теплоёмкости

В промышленных процессах расплавленные соли используются не только в качестве реакционной среды, но и в качестве теплоносителя [24, 107]. В связи с этим теплоёмкость играет ключевую роль в технологическом процессе, поскольку она характеризует количество тепла, которое вещество может поглотить или выделить при изменении температуры на один градус [108].

Все термодинамические величины, связанные с индивидуальными веществами или смесями веществ, могут быть вычислены с помощью калориметрического метода, который измеряет выделение и поглощение тепла во время нагревания или охлаждения исследуемого образца, фазового превращения или химической реакции. К основным термодинамическим величинам, которые можно получить с помощью калориметрии, относятся: теплоёмкость, энтальпия,

энтропия, а также теплота реакции. Для корректных измерений этих величин необходимо использовать соответствующее оборудование, подходящее для измерения в заданных температурных диапазонах.

Калориметры классифицируются по рабочему температурному диапазону: различают низкотемпературные калориметры, предназначенные для исследования при криогенных и близких к комнатным температурах, и высокотемпературные калориметры, применяемые для измерения теплофизических свойств при высоких температурах, включая область плавления. Так, например, на вакуумном адиабатическом калориметре проведено измерение теплоёмкости природных литиевых слюд [109] и многоядерных комплексов [110] в интервалах температур 6–303 К и 80–300К соответственно. В рамках данной работы требуются высокотемпературные методы измерения теплоёмкости. На текущий момент такими методами являются дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и дроп-калориметрия. Однако следует отметить их принципиально разный подход к измерению искомой величины. В методе ДСК на образец подаётся постоянный тепловой поток, который выступает как дополнительная энергия для компенсации изменения теплосодержания вещества при его нагревании или охлаждении. Благодаря этому можно проследить за изменением теплового баланса системы. Теплоёмкость вещества в данном случае определяется на основе интегрирования зарегистрированных изменений теплового потока во времени.

В методе дроп-калориметрии работа проводится иначе. Так как образцы должны иметь одинаковую форму и размеры, порошкообразный исследуемый материал перед измерениями прессуют в цилиндрическую таблетку, сопоставимую по геометрии со стандартным образцом сапфира. После подготовки оба образца — исследуемый и стандартный — помещают в держатель при комнатной температуре, а затем быстро переносят в калориметр, заранее нагретый до заданной температуры. При этом происходит резкий нагрев исследуемого образца до температуры калориметра. Количество тепла, выделившегося в процессе нагрева, фиксируется прибором и используется для расчёта теплоёмкости.

Впрочем, оба эти метода не лишены специфических особенностей. Следует отметить, что при использовании метода ДСК иногда наблюдается недостаточная воспроизводимость результатов, что может проявляться в зависимости от условий проведения эксперимента, оператора, а также процедур подготовки образца. Даже при использовании одного и того же прибора и исследуемого вещества возможны статистически значимые отклонения между повторными измерениями, что требует особого внимания к стандартизации методики и контролю параметров эксперимента [111]. Для измерения теплоёмкости с погрешностью, указанной в технической документации (5%), необходимо соблюдение следующих условий:

1. температура в лабораторном помещении должна поддерживаться на постоянном уровне (использование системы кондиционирования);

2. согласна рекомендациям, для проведения измерений необходимо использование низкоинерционной родиевой печи. В настоящей работе, исходя из конструктивных особенностей и условий проведения эксперимента, использовалась печь с нагревательным элементом из карбида кремния, обладающая достаточной термической стабильностью для поставленных задач;

3. специальный сенсор для точного измерения теплоёмкости (High accuracy C_p);

4. металлические контейнеры с плоским дном. Положение тиглей в приборе должно быть одинаковым при всех трёх измерениях;

5. требования к исследуемому образцу:

5.1. максимальное подобие эталону (плоский диск из лейкосапфира без дефектов) как по геометрии, так и по теплоёмкости, т.е. кривые ДСК для эталона и образца должны быть близки;

5.2. при нагревании образец не должен претерпевать никаких изменений (ни физических, ни химических). Только тогда всё поглощаемое тепло идёт на повышение его температуры.

Для оценки погрешности определения теплоёмкости, обусловленной самим прибором и нестабильностью внешних условий, провели два измерения с эталонным образцом лейкосапфира. В одном измерении его рассматривали, как

образец, в другом - как эталон, и наоборот. Полученные значения теплоёмкости лейкосапфира в зависимости от температуры показаны на рисунке 1.1.

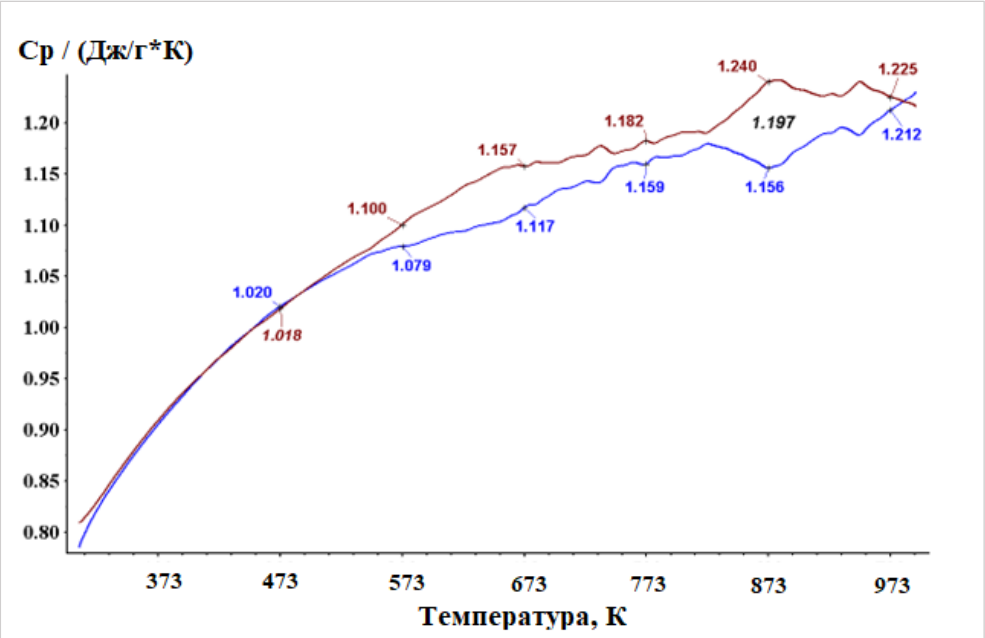


Рисунок 1.1 — Результаты измерения теплоёмкости эталонного образца лейкосапфира

Максимальное отличие полученных значений теплоёмкости от справочных значений не превышает 3,5% при 873 К. Такова погрешность, обусловленная первыми четырьмя условиями.

Условие 5 при исследованиях наших солевых смесей практически невыполнимо. Соли хорошо смачивают стенки тигля (соль «ползёт» по стенкам, вплоть до того, что дно тигля «оголяется»), поэтому говорить о подобии исследуемого образца эталону не приходится. Кроме того, с повышением температуры выше точки ликвидуса начинается испарение одного из компонентов смеси, что приводит к изменению её состава. Эти процессы происходят с поглощением тепла, которое невозможно оценить количественно. Не следует забывать и о протекании возможного гидролитического разложения – хлорид церия очень гигроскопичен.

Результаты дроп-калориметрии демонстрируют высокую степень повторяемости и достоверности получаемых данных [112-114]. Измерения

проводят в запаянных ампулах. Навеска образца значительно больше (около 5г) – меньше относительная погрешность. Если в методе ДСК навеску приходится минимизировать (5-10 мг), потому что температура измеряется одной термопарой, то в дроп-калориметре теплоприёмные стаканы окружены батареями из сотни термопар. Однако процесс подготовки образцов в данном методе является крайне трудоёмким и требует строгого соблюдения экспериментальных условий, что существенно увеличивает общее время, необходимое для проведения даже одного измерения. За один рабочий день можно провести измерение только при одной температуре (делается 6 сбросов для снижения случайной погрешности, обусловленной тем, что ампулы, сбрасываемые из высокотемпературной печи, могут задевать стенки каналов). Зачастую ампула не выдерживает большого числа измерений и разрушается. Снимается температурная зависимость изменения энтальпии, её аппроксимируют каким-либо уравнением (чаще линейным) и дифференцированием этого уравнения по температуре получают значение изобарной теплоёмкости. Дополнительно следует отметить, что дроп-калориметры представляют собой высокотехнологичное оборудование, стоимость которого существенно превышает затраты на более простые калориметрические установки, что ограничивает их широкое применение в лабораторной практике.

Анализ литературных данных показал существенный объём экспериментальных данных по значениям теплоёмкости индивидуальных галогенидов щелочных металлов [115-119], в том числе справочных данных [120-121]. Также имеются литературные данные по значениям теплоёмкости смесей галогенидов щелочных металлов [122-125]. Встречаются работы по измерению теплоёмкости индивидуальных расплавленных галогенидов редкоземельных элементов [126]. Рассмотрены также термодинамические свойства бинарных систем LnX_3-MX, где Ln = Ce, Nd, La, Pr, Gd; M = Li, Na, Cs, X = F, Cl, I и Br [127-131]. Однако крайне скудны или совсем отсутствуют данные о теплоёмкости растворов галогенидов церия в расплавленных галогенидах щелочных металлов. В связи с этим актуальной задачей является измерение теплоёмкости этих систем, для которых соответствующие данные до настоящего времени отсутствуют.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Подготовка индивидуальных солей и приготовление их смесей

2.1.1 Подготовка индивидуальных хлоридов и приготовление их смесей

Перед проведением экспериментов по измерению теплопроводности и теплоёмкости все исходные соли были предварительно осушены и дополнительно очищены. Этому уделялось особое внимание, поскольку наличие примесей, отклонения в составе или неоднородность смеси могут существенно исказить результаты.

В работе были использованы хлорид лития (LiCl) безводный фабричного производства марки х.ч. (чистота 99,8%), хлориды натрия, калия, рубидия и цезия (NaCl, KCl, RbCl, CsCl) в высокочистой форме марки ос. ч. (чистота 99,9%), однако даже такие реагенты требуют дополнительной обработки для устранения остатков влаги и нежелательных примесей. К числу последних относятся оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфаты, а также ионы переходных и щелочноземельных металлов (например, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}), способные существенно влиять на теплофизические свойства расплава. На первом этапе соли подвергали термообработке при пониженном давлении и температуре около 673 K для удаления влаги, затем их переплавляли на воздухе для выгорания органических примесей. После этого применяли метод многократной зонной перекристаллизации, эффективно снижающий уровень примесей до содержания менее чем 0,01 % масс.

Согласно работе [132], данный метод основан на перемещении зоны плавления вдоль твёрдого образца, в результате чего примеси концентрируются в одном конце, который затем удаляется. Трёхкратная обработка обеспечивала требуемую степень чистоты, необходимую для достоверных измерений.

Особое внимание при подготовке было уделено хлориду лития. В отличие от других хлоридов щелочных металлов, LiCl очень гигроскопичен и склонен к гидролизу при нагревании, в результате чего в образце могут формироваться оксидные и гидроксидные примеси (например, LiOH и Li_2O). При содержании

выше их растворимости эти соединения трудно удаляются методом зонной перекристаллизации и могут существенно искажать термодинамические измерения. Для обеспечения высокой чистоты через расплав LiCl дополнительно пропускали сухой хлороводород (HCl) при контролируемых условиях. Такая обработка позволяет обеспечить минимальное содержание кислородных примесей.

Все полученные безводные хлориды щелочных металлов были аттестованы методом ДСК при скорости нагрева 10 К/мин. На рисунках 2.1 и 2.2 в качестве примера представлены кривые ДСК хлоридов лития и цезия.

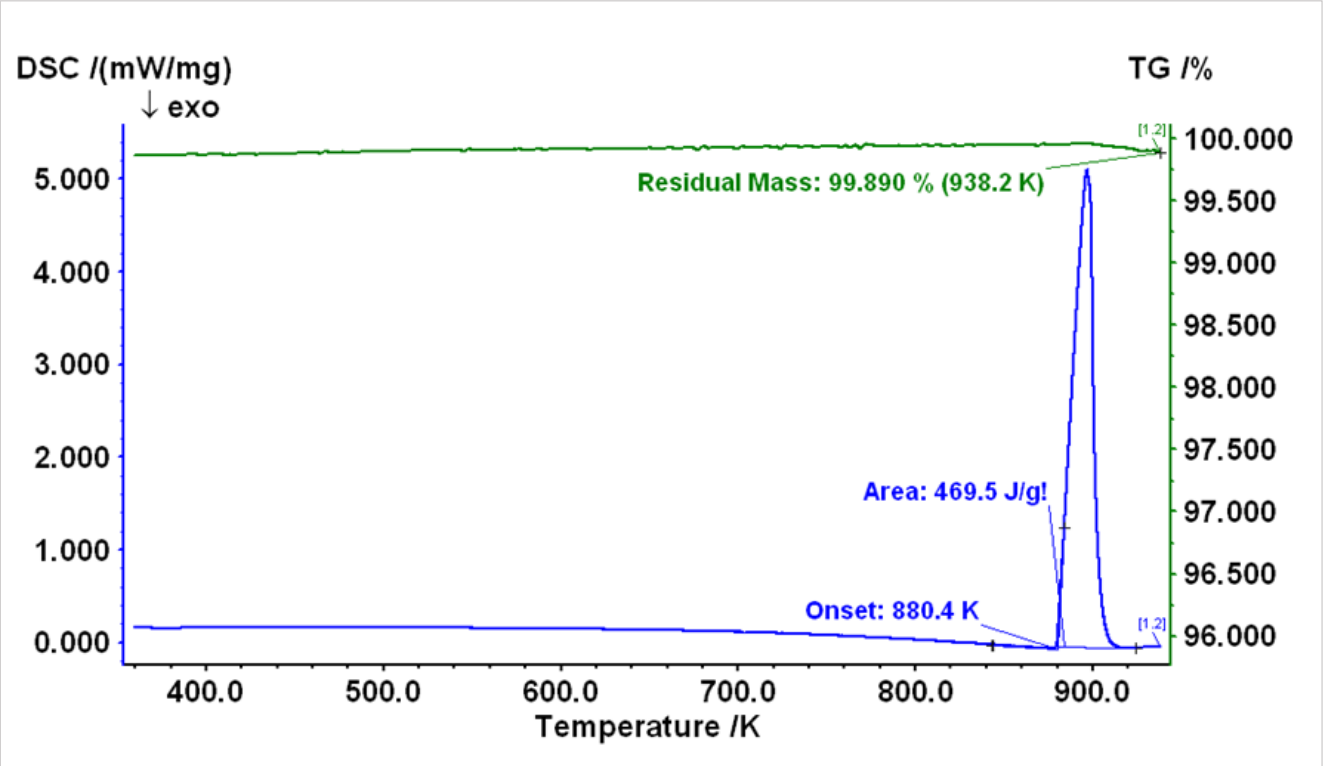


Рисунок 2.1 — Аттестация LiCl методом ДСК

На приведённом графике наблюдается хорошо выраженный острый симметричный пик, по которому однозначно определяется температура плавления LiCl, составляющая 880,4 K. Площадь пика составляет 469,5 Дж/г, что соответствует известным литературным значениям теплоты плавления [120] и подтверждает высокую степень чистоты вещества. Отсутствие дополнительных эффектов на кривой ДСК указывает на единственный фазовый переход.

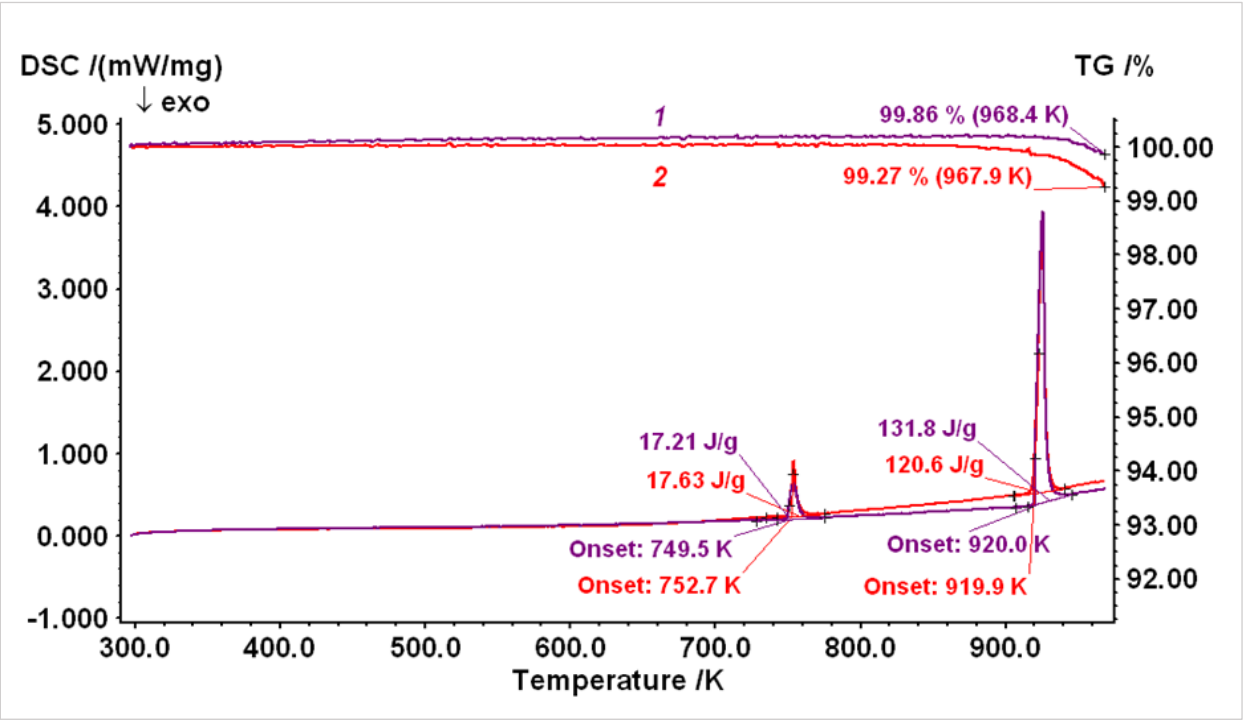


Рисунок 2.2 — Аттестация CsCl методом ДСК

На рисунке 2.2 для хлорида цезия (CsCl) наблюдаются два тепловых эффекта. Первый небольшой пик в области 749,5–752,7 K с энтальпией около 17,2 Дж/г, соответствует полиморфному превращению [133]. Второй интенсивный симметричный пик с температурой начала 919,9–920,0 K и энтальпией 120,6–131,8 Дж/г, относится к процессу плавления вещества [134-135].

Полученные температуры плавления были сопоставлены с литературными данными [120] в таблице 2.1.

Таблица 2.1 — Сравнение экспериментально полученных температур фазовых переходов хлоридов щелочных металлов со справочными данными

	Первый пик				Второй пик			
Соли	Наши данные		[120]		Наши данные		[120]	
	$T_{ф.п.}$, К	$\Delta H_{ф.п.}$, кДж/моль	$T_{ф.п.}$,К	$\Delta H_{ф.п.}$, кДж/моль	$T_{ф.п.}$, К	$\Delta H_{ф.п.}$, кДж/моль	$T_{ф.п.}$, К	$\Delta H_{ф.п.}$, 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	–	–	–	–
RbCl	994,8 ± 2	24,2±0,7	997 ± 3	24,4 ± 0,4	–	–	–	–
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

Хлорид церия ($CeCl_3$) был получен в лабораторных условиях из диоксида церия (CeO_2) (чистота 99,99%). Синтез был проведён в два этапа. Для синтеза была сконструирована установка, схема которой показана на рисунке 2.3. По принципу

работы она была близка к реактору, описанному в работе [136] и апробированному при получении высокочистых безводных трихлоридов редкоземельных металлов, таких как лантан, гадолиний, церий, неодим, самарий и иттербий.

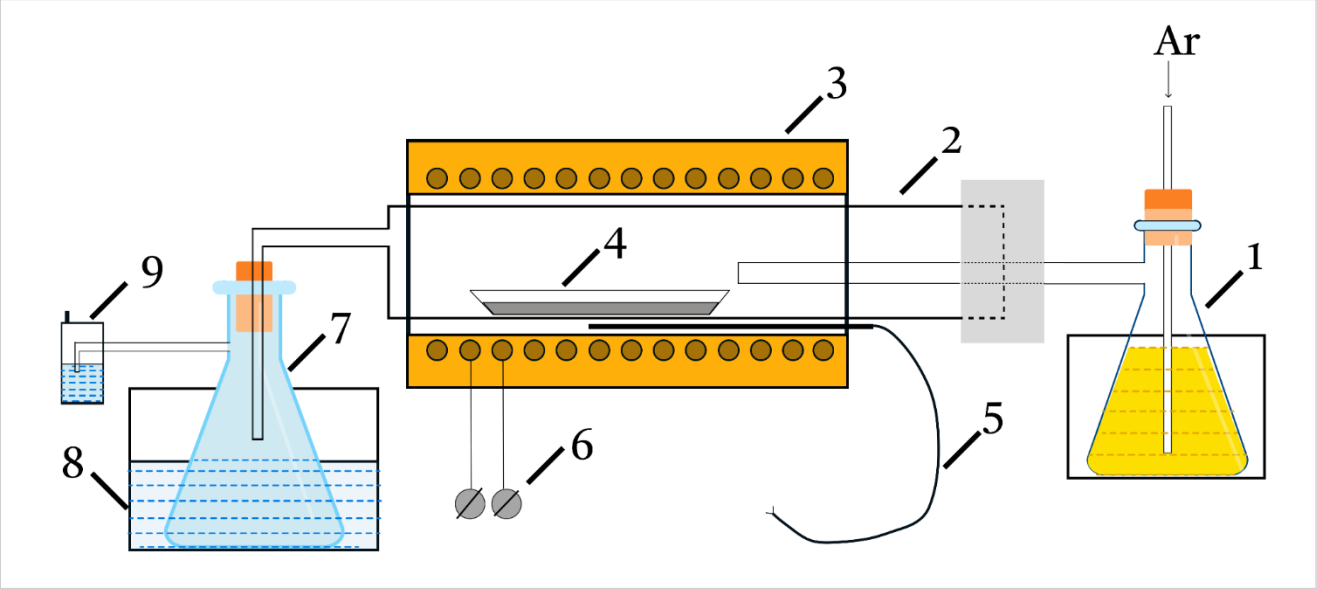


Рисунок 2.3 — Схема установки для синтеза хлоридов РЗМ, где 1 – баллон-испаритель с CCl_4 на глицериновой бане, 2 – кварцевая труба, 3 – печь, 4 – лодочка с CeO_2, 5 – измерительная термопара, подключенная к вольтметру, 6 – источник питания нихромового нагревателя, 7 – колба-приёмник, 8 – ёмкость с холодной водой, 9 – барботёр с концентрированной серной кислотой.

На первом этапе исходный оксид церия (IV) загружали в кварцевую лодочку равномерным слоем толщиной 1 см и помещали в горизонтальную печь сопротивления. Хлорирование проводили в токе аргона, насыщенного парами CCl_4 при температуре 923 К. 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 $CeCl_3 \cdot nH_2O$. На втором этапе проводили удаление воды из кристаллогидрата. Для этого $CeCl_3 \cdot nH_2O$ загружали в кварцевую лодочку и помещали в горизонтальную печь. Удаление воды проводилось в токе

аргона, насыщенного четырёххлористым углеродом, при ступенчатом нагревании до 473 К с выдержкой при температурах удаления кристаллизационной воды [137-138]. После этого реактор нагревали до 923 К и выдерживали в течение 12 ч для хлорирования возможных продуктов гидролиза. Полученную соль в лодочке при температуре 523 – 573 К перемещали из реактора в пробирку, откачивали её 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. Для быстрой оценки присутствия оксихлорида или диоксида церия в безводном трихлориде церия была применена проба на растворимость [136, 139-141]. Метод основан на том, что данные примеси практически нерастворимы в воде [142], что позволяет использовать прозрачность полученного раствора в качестве диагностического признака. Для проведения пробы около 0,5 г образца растворяли в 5 мл дистиллированной воды. В случае получения прозрачного раствора без визуальных признаков люминесценции делается вывод о пренебрежимо малом содержании кислородсодержащих примесей, недостаточном для влияния на физико-химические свойства вещества. Дополнительно тот же образец подвергали анализу методом ДСК. Соответствие температуры плавления (1093,9 К) литературным данным [143] подтверждало отсутствие значимых примесей и служило дополнительной верификацией чистоты трихлорида церия.

С целью получения гомогенных солевых смесей $CeCl_3$–MCl (где M = Li, Na, K, Rb, Cs) навески компонентов взвешивали с точностью до 0,1 мг и смешивали в мольных отношениях $CeCl_3$:MCl = 0,25:0,75, 0,5:0,5 и 0,75:0,25. Измельчённые в порошок навески исходных солей тщательно перемешивали, после чего смесь загружали в стеклоуглеродный тигель, который помещали в герметичную пробирку и проводили плавление в инертной атмосфере аргона высокой чистоты. Образцы выдерживали при температуре, превышающей температуру плавления самого тугоплавкого компонента смеси, в течение времени, достаточного для полной гомогенизации. Для подтверждения корректности фазового состава полученных смесей каждый образец аттестовывался методом дифференциальной

сканирующей калориметрии. Полученные данные проиллюстрированы на примере смесей 0,25LiCl–0,75$CeCl_3$ и 0,75CsCl–0,25$CeCl_3$ и представлены на рисунках 2.4 и 2.5 соответственно.

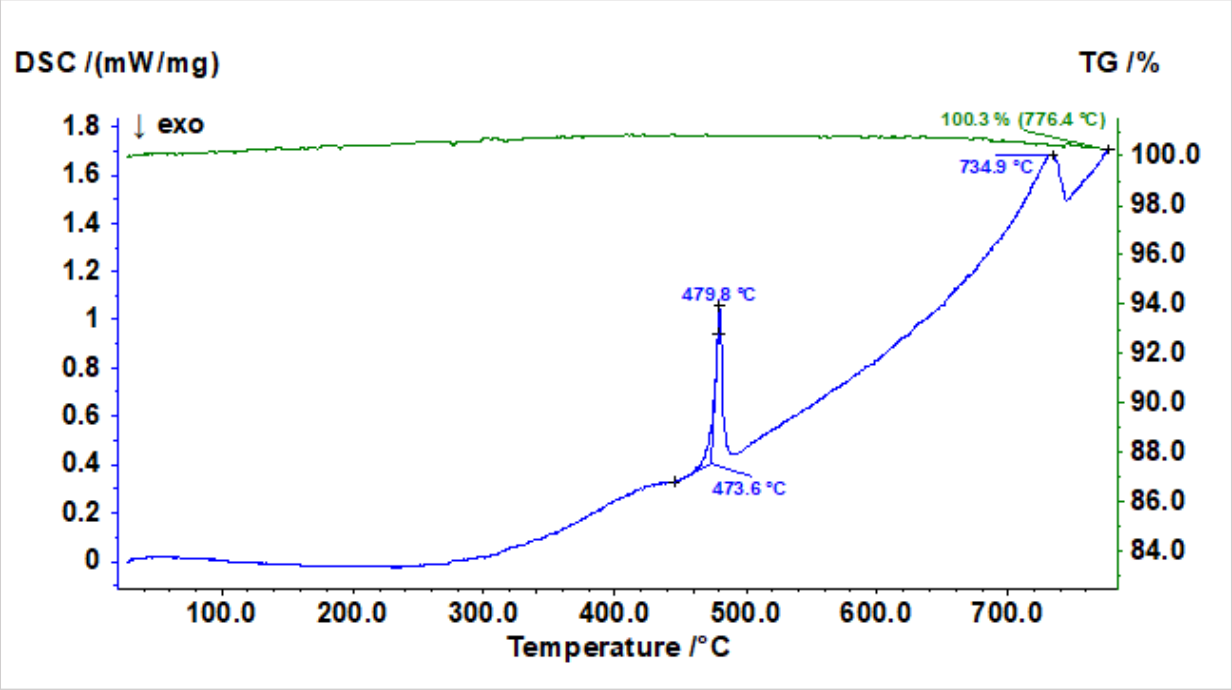


Рисунок 2.4 — Аттестация солевой смеси состава 0,25LiCl–0,75$CeCl_3$ методом ДСК

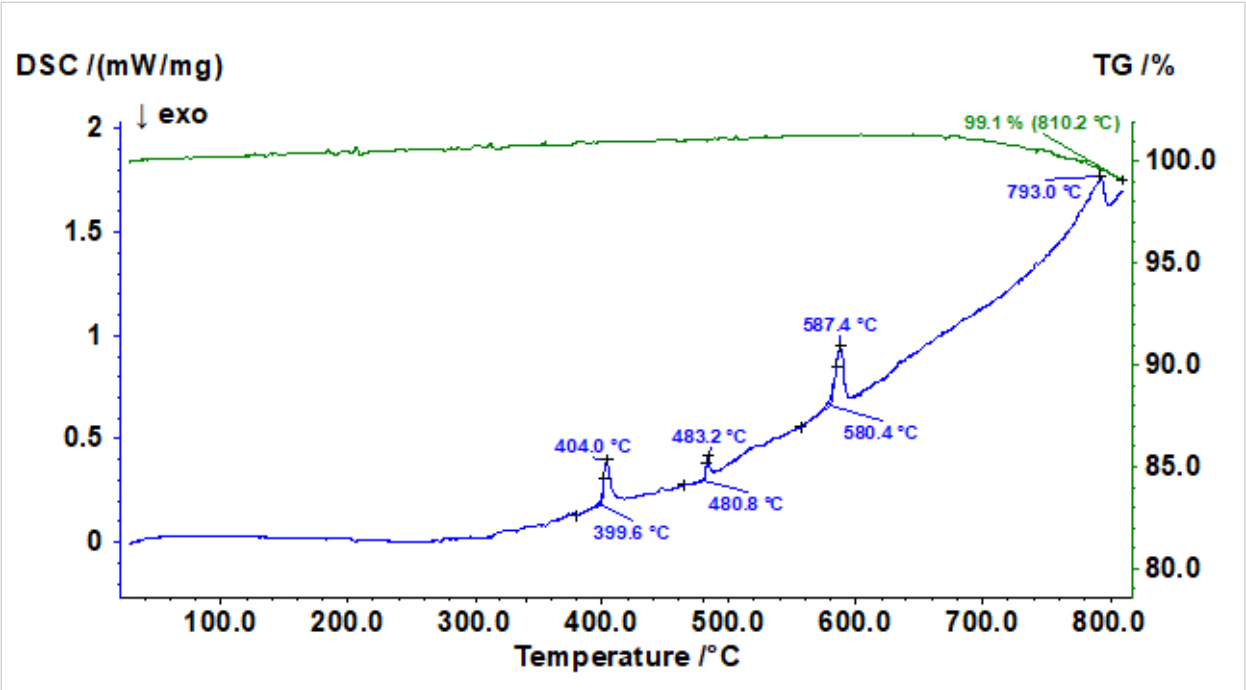


Рисунок 2.5 — Аттестация солевой смеси состава 0,75CsCl–0,25$CeCl_3$ методом ДСК

Для верификации состава и фазового поведения полученных смесей использовались экспериментальные данные, описанные в работах [144-145]. Это позволило оценить соответствие температур плавления и диапазонов жидкой фазы. Сопоставление экспериментальных данных ДСК с диаграммами состояния подтвердило корректность приготовления смесей и отсутствие примесных фаз, что служит дополнительным подтверждением высокой чистоты исходных веществ и точности соблюдения заданных мольных отношений компонентов.

2.1.2 Подготовка индивидуальных фторидов и приготовление их смесей

В работе использовали безводный фторид церия (CeF_3) марки х.ч. фабричного производства. Его фазовый состав анализировали на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 методом РФА. Из анализа результатов РФА, представленных на рисунке 2.6, следует, что исследуемый образец трифторида церия является однофазным, что подтверждается отсутствием дополнительных пиков на дифрактограмме.

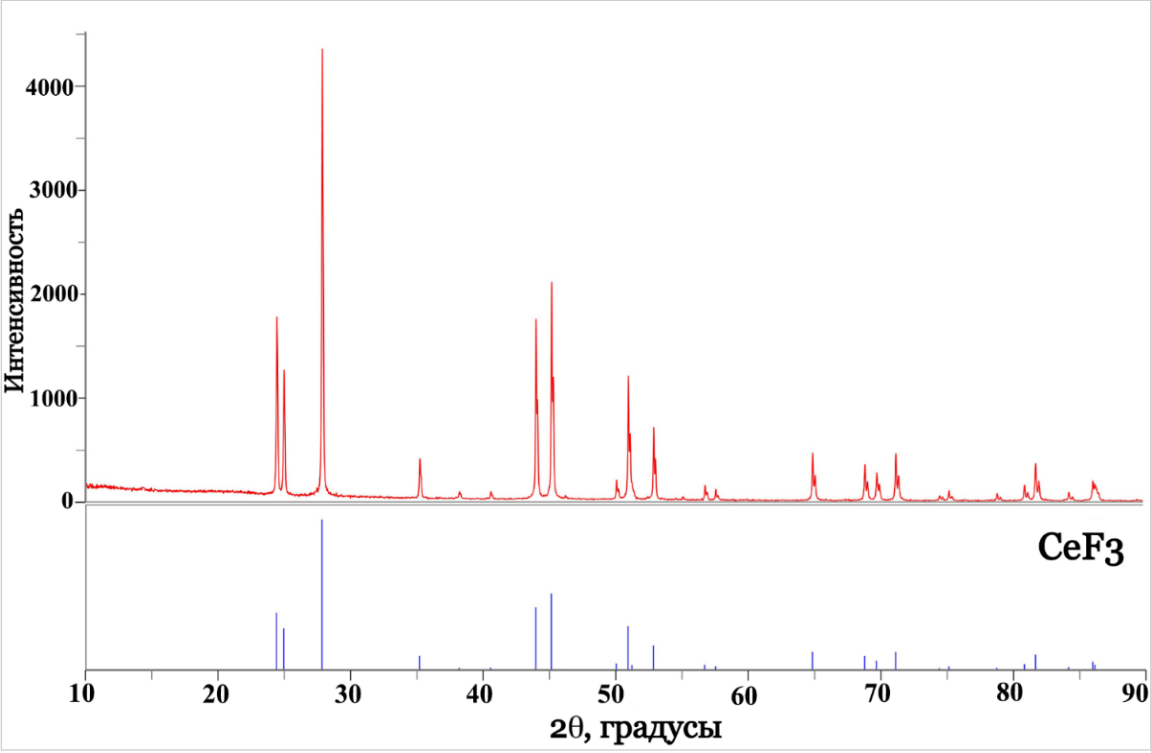


Рисунок 2.6 — Рентгенограмма безводного трифторида церия

Для получения тройной эвтектической смеси FLiNaK использовали фторид лития марки чда (ООО «АО РЕАХИМ»), фторид натрия марки чда (ОАО «Галоген») и гидрофторид калия марки чда (ООО «АО РЕАХИМ»). Использование KHF_2 вместо KF обусловлено высокой гигроскопичностью фторида калия, а также выделением газообразного фтороводорода в процессе приготовления смеси FLiNaK, что способствует снижению содержания кислородсодержащих примесей в получаемой смеси FLiNaK.

Фториды лития и натрия предварительно сушили при температуре 673 К в течение 4 ч для эффективного удаления влаги без риска термического разложения солей. Сплавление исходных солей проводили 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.

Стеклоуглеродный тигель с навесками индивидуальных компонентов смеси FLiNaK помещали в печь сопротивления, которую нагревали в течение 5 ч до 1023 К, а затем выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Скорость нагрева 2,5 °/мин была подобрана экспериментально для предотвращения бурного термического разложения гидрофторида калия, которое может привести к выносу синтезируемой соли за пределы стеклоуглеродного тигля.

После достижения температуры 1023 К интенсивное выделение фтороводорода прекращается, но он продолжает выделяться в виде пузырьков на поверхности стеклоуглеродного стакана. В это время осуществляли периодическое перемешивание стеклоуглеродным стержнем. Затем расплав охлаждали до температуры 473-493 К и сформировавшийся белый слиток в стакане переносили в перчаточный бокс с контролируемой инертной атмосферой аргона.

Полученный продукт аттестовали методом ДСК по температуре его плавления. На рисунке 2.7 представлены кривые ДСК нескольких партий FLiNaK, синтезированных в разное время. Все кривые демонстрируют единственный выраженный эндотермический пик, соответствующий процессу плавления эвтектической смеси. Отсутствие дополнительных эффектов подтверждает однородность полученного состава. Температуры ликвидуса для всех образцов

практически идентичны и попадают в интервал температур, указанный в работе [146].

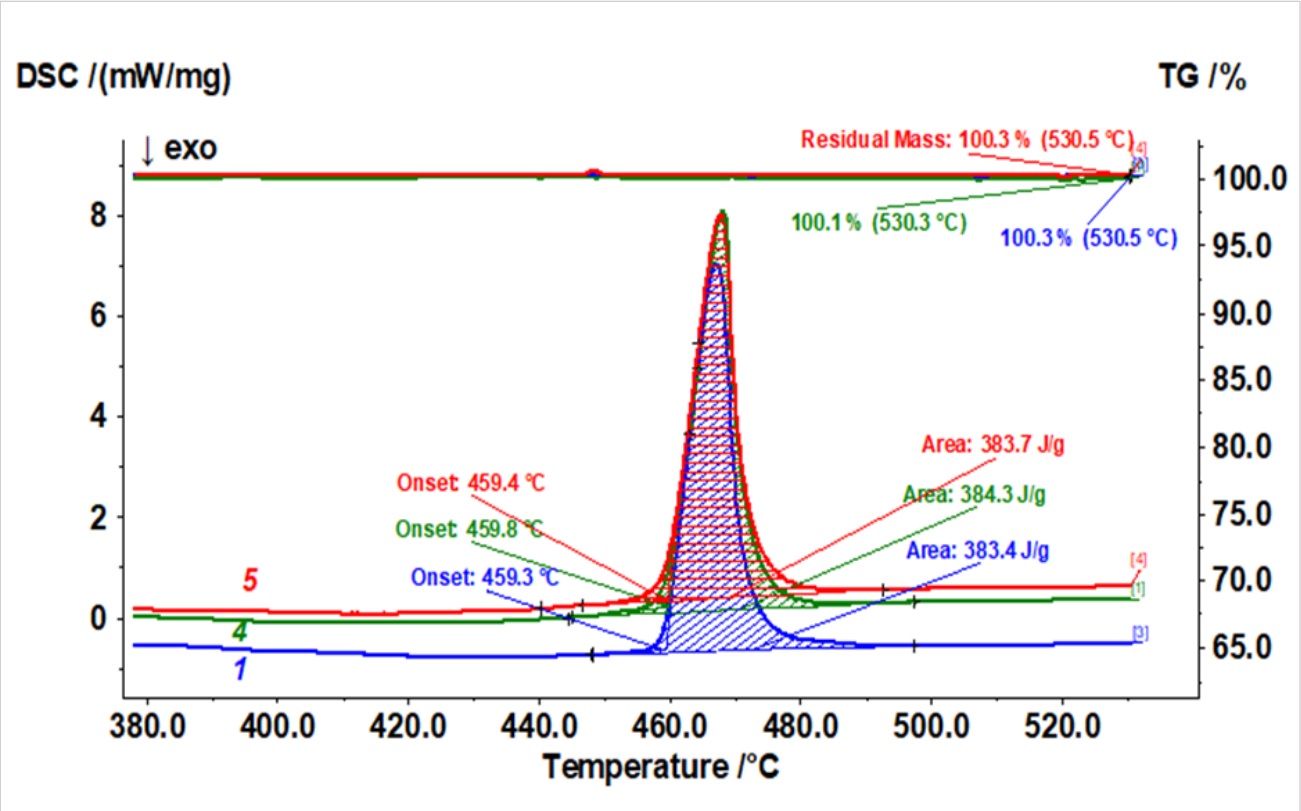


Рисунок 2.7 — Кривые ДСК для смесей FLiNaK, синтезированных в разное время

Смеси FLiNaK–CeF_3 с мольной долей трифторида церия от 0,05 до 0,3 готовили путем растворения фторида церия в расплавленной смеси FLiNaK. Процесс проводили в инертной атмосфере аргона при температуре 1073 К в течение 8 – 12 ч в зависимости от заданной концентрации CeF_3. В качестве примера на рисунке 2.8 представлены кривые ДСК для смеси 0,75FliNaK–0,25CeF_3 для двух последовательных измерений.

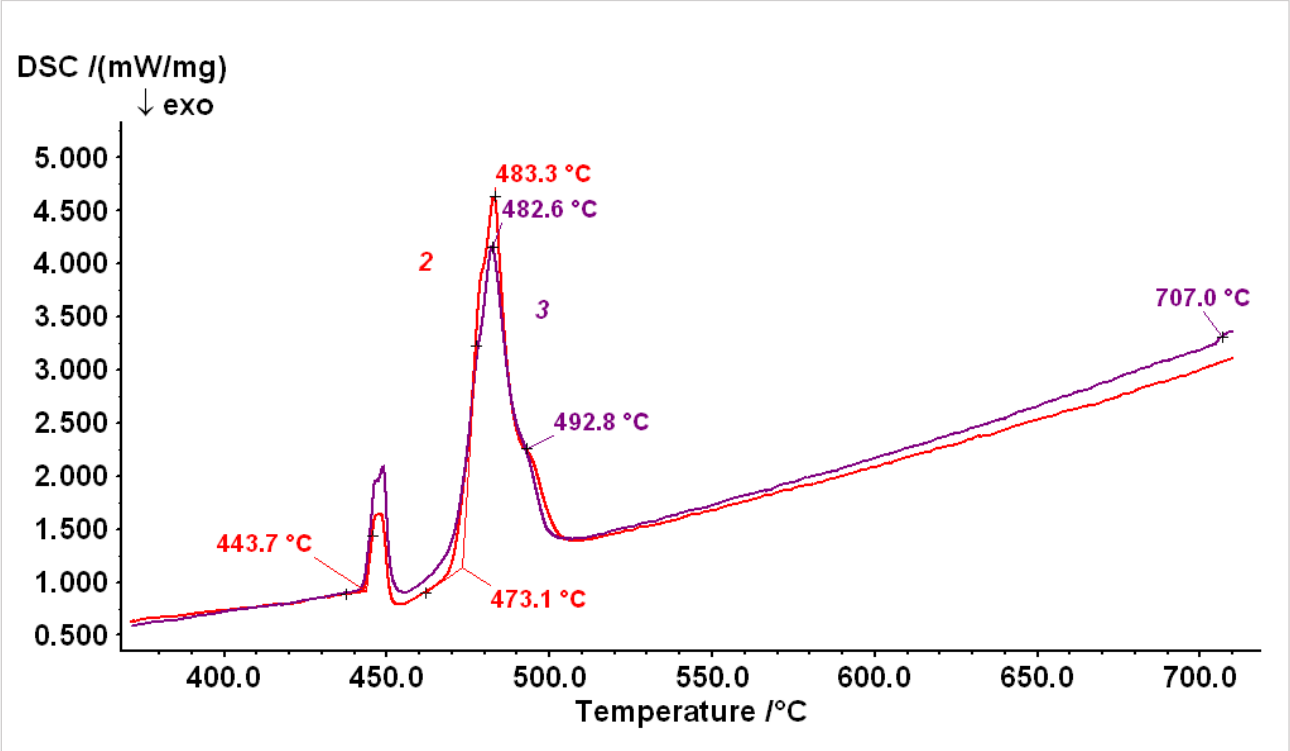


Рисунок 2.8 — Аттестация солевой смеси состава 0,75FLiNaK–0,25CeF_3 методом ДСК

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, представленными в литературе [106].

2.2 Методика измерения теплопроводности методом коаксиальных цилиндров

Для измерения теплопроводности расплавов использовали прибор, состоящий из двух коаксиально расположенных никелевых цилиндров, конструкция которого предложена в работе [147]. Схема прибора представлена на рисунке 2.9. 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.

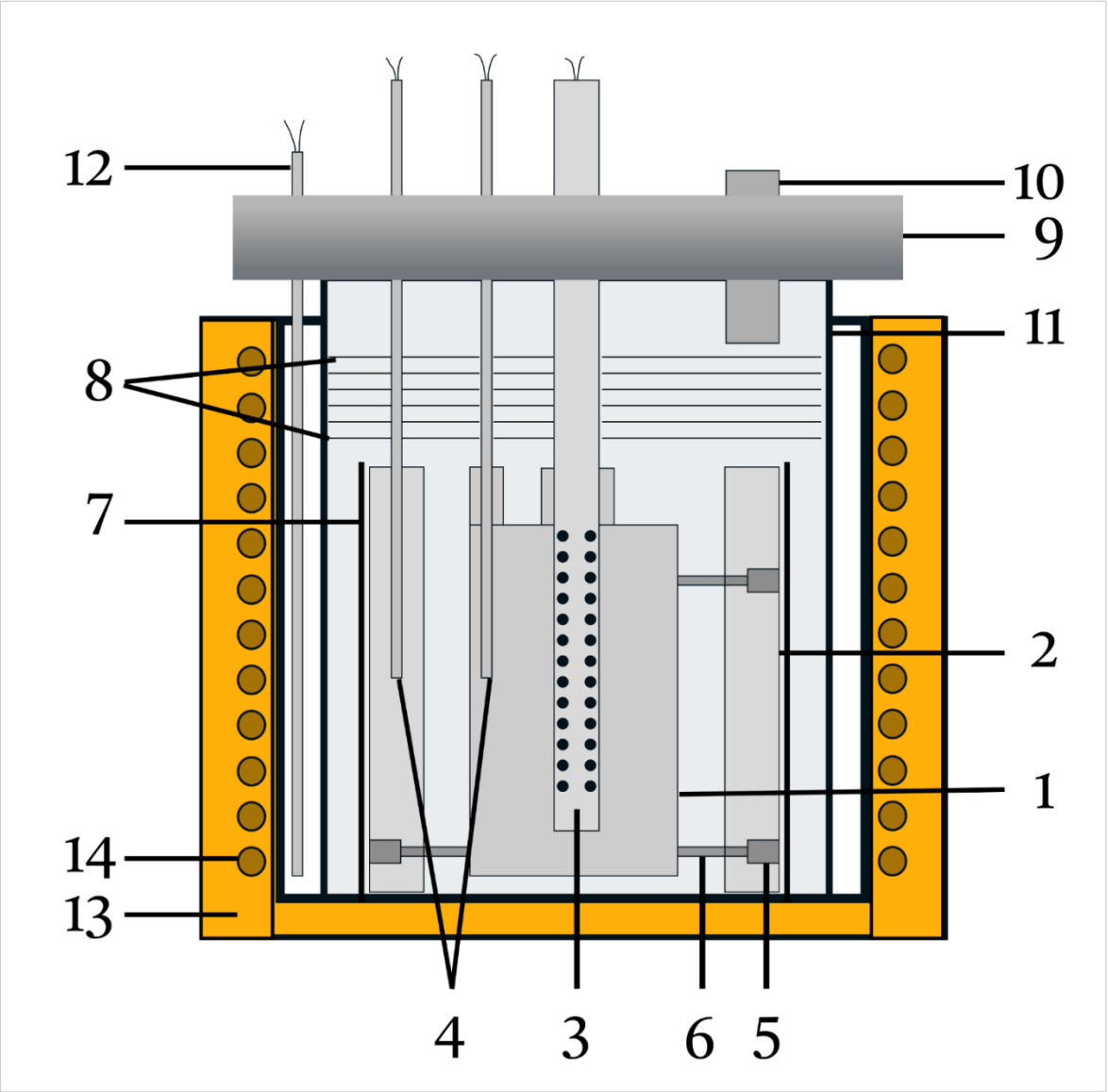


Рисунок 2.9 — Схема установки для измерения теплопроводности методом коаксиальных цилиндров, где 1,2 — никелевые цилиндры, 3 — нагреватель, 4 — измерительные термопары, 5 — крепежные болты, 6 — вставки из нитрида бора, 7 — никелевый стакан, 8 — никелевые экраны, 9 — резиновая пробка, 10 — газоподводящая трубка, 11 — кварцевая колба, 12 — дифференциальная термопара, 13 — печь, 14 — обмотка печи.

Перенос тепла осуществляется путём теплопроводности (кондуктивной), конвекции и излучения, поэтому необходимо учитывать совместное действие всех

видов переноса тепла [148]. Следует отметить, что вклады этих составляющих могут меняться в зависимости от условий проведения эксперимента. Для оценки конвекции обычно используют следующее соотношение [149-150]:

$$\lambda^*/\lambda = f(Gr, Pr, \xi), \quad (2.1)$$

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:

$$Gr \cdot Pr = \frac{g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot \delta^3}{\eta \cdot a}, \quad (2.2)$$

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 [150].

Следующим важным вкладом в процесс теплопереноса является радиационный, состоящий из двух компонентов (формула 2.3): «непрозрачности» солевого расплава в области ИК излучения (λ (ст. черноты)) и переизлучения поверхностей, ограничивающих расплав (λ (переизл. стенок)).

$$\lambda\,(\text{рад}) = \lambda\,(\text{ст. черноты}) + \lambda\,(\text{переизл. стенок}) \quad (2.3)$$

Его влияние нельзя исключить полностью (особенно при высоких температурах), однако можно минимизировать и оценить. Значимость радиационного вклада возрастает с повышением температуры и увеличением оптической толщины материала. Это особенно актуально для солей, обладающих высокой способностью к поглощению в инфракрасной области спектра. Для учета

количества тепла, переносимого в результате переизлучения поверхностей солевого слоя, использовали следующее соотношение [148]:

$$Q_{\text{рад}} = S \cdot \sigma \cdot (\varepsilon \cdot T_2^4 - \alpha T_1^4), \quad (2.4)$$

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

В случае коаксиальных цилиндров, выполненных из одного материала (никеля) и малом градиенте температур (1 – 2 К), уравнение 2.4 принимает следующий вид:

$$Q_{\text{рад}} = S \cdot \sigma \cdot \varepsilon_{\text{пр}}(T_2^4 - T_1^4), \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{пр}}} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{r_1}{r_2}\left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right), \quad (2.6)$$

где $\varepsilon_{\text{пр}}$ – приведённая степень черноты, ε_1 и ε_2 – степень черноты поверхностей внутреннего и внешнего цилиндров соответственно.

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

1. он устойчив к воздействию расплавленных галогенидов щелочных металлов при высоких температурах;

2. степень черноты его полированной поверхности меняется в относительно узких пределах от 0,05 при комнатной температуре до 0,19 при 1273 К [148], что существенно снижает вклад радиационного теплопереноса за счёт переизлучения стенок цилиндров по сравнению с такими материалами, как графит, молибден или сталь.

Дополнительно стоит отметить, что значения степени черноты никеля находятся вблизи аналогичных характеристик платины [148], которая традиционно используется в эталонных измерениях благодаря стабильным и предсказуемым оптическим свойствам. Это делает никель предпочтительным конструкционным материалом в задачах, связанных с тепловыми измерениями в агрессивных средах.

При условии полировки поверхности, тщательной подготовки солей и создании инертной атмосферы отражательная способность его поверхности не

претерпевает ощутимых изменений в течение длительного времени при контакте с этими расплавами.

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 273 К 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 неё ставили коаксиально установленные цилиндры. Количество солевой смеси загружали столько, чтобы при погружении измерительного узла расплав появлялся над поверхностью цилиндров. Кварцевую пробирку с исследуемым расплавом и измерительным узлом помещали в вертикальную печь, оснащённую тремя последовательно расположенными электронагревательными обмотками с автономными источниками питания. Используя высокоточные температурные регуляторы, формировали изотермическую зону протяжённостью около 150 мм по вертикали. В процессе измерений разница температур на границах этой зоны, измеряемая дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой, не превышала ±0,5 К. Благодаря этому обеспечивалась термическая стабильность системы, и по истечении 1–2 ч в расплаве устанавливались постоянные значения температуры на внутреннем и внешнем цилиндрах. С помощью нихромового нагревателя с известной мощностью, который был отцентрирован в отверстии внутреннего цилиндра кольцами из теплоизолирующего материала, задавали постоянный

тепловой поток и регистрировали температуры цилиндров. Как правило, в течение 1–2 ч после включения нагревателя система достигала стационарного состояния, при этом устанавливался постоянный (в пределах ±0,05) градиент температур на границах солевого расплава.

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

$$\lambda = \frac{ln\frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot h} \cdot \frac{i^2 \cdot R}{\Delta T}, \quad (2.7)$$

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.

Традиционные методы экспериментального и теоретического определения теплопроводности преимущественно фокусируются на кондуктивной составляющей. Правильный учёт радиационного компонента оказывается критически важным, поскольку его игнорирование приводит к завышению реальных значений теплового потока и к искаженному моделированию тепловых режимов оборудования, в особенности в высокотемпературных солнечных и ядерных установках, а также в системах теплового накопления.

В. Д. Голышев и М. А. Гоник внесли значительный вклад в решение этой задачи. В первой из их работ [151] была разработана экспериментальная методика определения спектральной абсорбционной способности и теплопроводности расплавов с применением коаксиального цилиндрического градиентного калориметра. Авторы продемонстрировали, что при учёте совмещённого радиационно-кондуктивного теплопереноса можно получить надёжные значения $\lambda_{эфф}$ и подготовить основу для последующего разделения его на составляющие. Во

второй статье [152] показано, что при малой оптической толщине расплава радиационный вклад составляет 30–50 % от общего теплового потока. Авторы предложили метод экстраполяции экспериментальных данных по геометрии и перепаду температур, позволяющий отделить истинную кондуктивную теплопроводность $\lambda_{конд}$ от радиационной $\lambda_{рад}$, используя диффузионное приближение для уравнения радиационного теплопереноса. Третья работа [153] была посвящена верификации этой методики на расплавах хлоридов натрия, калия и ряда фторидов, где обнаружены нелинейные зависимости $\lambda_{конд}(T)$ при T >1200 K, свидетельствующие о значительном радиационном вкладе и необходимости комплексного моделирования.

В литературе описаны и другие подходы к оценке радиационного вклада в значение коэффициента теплопроводности. Так, Chung и др. [154] применили бесконтактную модулированную фототермическую радиометрию к расплавам нитратов и хлоридов, что позволило минимизировать влияние естественной конвекции и «ползучести» расплава, а также оперативно получить $\lambda_{эфф}$, требующее последующего спектрального разделения на кондуктивную и радиационную составляющие. Zhang и Sun [155] объединили классические корреляции Зидера–Тейта и Хаузена для описания конвекции с приближением Росселанда для радиационного переноса в рамках одномерной модели. Авторы показали, что радиационный механизм становится доминирующим при ламинарном режиме течения, больших диаметрах каналов и температурах выше 773 K, особенно при коэффициентах поглощения соли $\beta \approx 1–100$ м$^{-1}$. В численном исследовании Abou Dbai и др. [156], выполненном с использованием первого приближения метода сферических гармоник (P_1-аппроксимации), уравнение радиационного переноса было приведено к форме, аналогичной уравнению теплопроводности. Исследование, проведённое для расплава FLiBe ($LiF–BeF_2$) в вертикальной нагретой трубке, показало, что радиационный механизм способен существенно увеличивать общий тепловой поток. В частности, при оптической толщине порядка 4 радиационный вклад может увеличивать число Нуссельта в 1,8–2,3 раза по сравнению с расчётами, не учитывающими излучение. Наконец, Derdeyn и др. [157]

с использованием инфракрасной спектроскопии получили спектральные коэффициенты поглощения α(λ) для расплавленных фторидов FLiBe и FLiNaK в диапазоне 1–5 мкм. На основе этих данных были определены коэффициенты поглощения $\beta_R \approx$ 150–500 м$^{-1}$ при 973 К, что позволяет количественно учитывать радиационный вклад в теплоперенос и корректировать тепловые модели для инженерных приложений.

Эти исследования подчёркивают важность учёта радиационного теплопереноса в расплавах солей с высокой степенью поглощения при высоких температурах. Игнорирование радиационного вклада может привести к значительным ошибкам в расчётах теплопереноса, что критично для проектирования и эксплуатации высокотемпературных энергетических систем.

В настоящей работе для оценки радиационного вклада в эффективную теплопроводность солевых расплавов предлагается метод коаксиальных цилиндров с переменным зазором (переменной толщиной солевого слоя). Такой подход позволяет получать данные о теплопереносе в оптически непрозрачных средах при отсутствии экспериментальных спектральных характеристик. Метод особенно актуален для высокотемпературных солей, применяемых в энергетических технологиях, где точность данных имеет практическую значимость.

2.3 Оценка погрешности измерений теплопроводности

Погрешность измерений складывается из суммы неисключенных остатков систематической погрешности и случайной погрешности.

Неисключенная систематическая погрешность обуславливается:

- погрешностью измерения теплового потока;

- погрешностью измерения температуры термопарами на границах солевого расплава;

- погрешностью установления константы прибора.

Случайная погрешность измерения обуславливается погрешностями, случайно изменяющимися при повторных измерениях одной и той же величины.

2.3.1 Расчёт систематической погрешности измерения теплопроводности

Согласно схеме измерительной установки вклад в систематическую погрешность измерения теплопроводности вносят измерения теплового потока (приборы: вольтметр В7-78/1 при измерениях сопротивления и источник питания GW InstekGPD-73303S при измерениях силы тока).

Мощность теплового потока рассчитывали по выражению:

$$W = i^2 \cdot R, \tag{2.8}$$

где W – мощность теплового потока, Вт; i – сила тока, подаваемого на нагреватель, А; R – сопротивление нагревателя, Ом.

Согласно техническим характеристикам вольтметра универсального цифрового В7-78/1 пределы допускаемой основной погрешности измерения сопротивления в диапазоне до 100 Ом следует рассчитывать по формуле:

$$\Delta R = \pm(0{,}0001 R_x + 0{,}00004 R_{\text{пр}}), \tag{2.9}$$

где ΔR – пределы допускаемой абсолютной основной погрешности измерения сопротивления, Ом; Rx – измеренное значение сопротивления, Ом; Rпр – значение верхнего предела измерений Ом.

Сопротивление нагревателя измерялось перед каждым экспериментом (при измерениях расплавов различного состава) и не превышало 30,0 Ом.

$$\Delta R = \pm(0{,}0001 \cdot 30\ \text{Ом} + 0{,}00004 \cdot 100\ \text{Ом}) = \pm 0{,}007\ \text{Ом}$$

$$\delta_R = \pm\frac{\Delta R}{R} \cdot 100\% = \pm\frac{0{,}007\ \text{Ом}}{30\ \text{Ом}} \cdot 100\% = \pm 0{,}023\% \tag{2.10}$$

Таким образом, максимальная относительная погрешность измерения сопротивления нагревателя составила ± 0,023 %.

Пределы допускаемой основной погрешности измерения силы тока, подаваемого на нагреватель источником питания GW InstekGPD-73303S, в диапазоне до 1 А рассчитывали по формуле:

$$\Delta i = \pm(0{,}3\%\ \text{ИВ} + 10\ \text{ед.мл.разряда}), \tag{2.11}$$

где Δi – пределы допускаемой абсолютной основной погрешности измерения силы тока, А; ИВ – значение измеряемой величины, А; ед. мл. разряда – единица младшего разряда (в диапазоне до 1 А цена ед. мл. разряда – 1 мкА).

Значение силы тока во всех экспериментах равнялось 0,4 А.

$$\Delta i = \pm(0{,}003 \cdot 0{,}4 + 10 \cdot 1 \cdot 10^{-6}) = \pm 0{,}00121 \text{ А}$$

$$\delta_i = \pm\frac{\Delta i}{i} \cdot 100\% = \pm\frac{0{,}00121\ A}{0{,}4\ A} \cdot 100\% = \pm 0{,}303\% \qquad (2.12)$$

Таким образом, максимальная относительная погрешность измерения силы тока нагревателя δ_i составила ± 0,303 %.

Относительную систематическую погрешность определения мощности теплового потока рассчитывали по выражению:

$$\delta_W = \pm 1{,}1\sqrt{(2\delta_i)^2 + (\delta_R)^2} = \pm 1{,}1\sqrt{(2 \cdot 0{,}303\%)^2 + (0{,}023)^2} = \pm 0{,}667\%, \quad (2.13)$$

где δ_W – относительная систематическая погрешность определения мощности теплового потока, %; δ_i – относительная погрешность измерения силы тока нагревателя, %;δ_R – относительная погрешность измерения сопротивления нагревателя, %.

Согласно схеме измерительной установки вклад в систематическую погрешность измерения теплопроводности вносят измерения температур хромель-алюмелевыми термопарами, которые подключены при работе к вольтметрам В7-78/1. При измерении теплопроводности одна термопара помещена во внутренний цилиндр и подключена к одному вольтметру В7-78/1, вторая находится во внешнем цилиндре и подключена к другому вольтметру В7-78/1. Экспериментатор записывает значения постоянного напряжения на каждой термопаре с точностью до 1 мкВ, затем переводит их в температуру в °С по градуировочным таблицам и вычисляет разность температур. При этом 1 °С соответствует напряжению 0,04 мВ. Следовательно, 1 мкВ соответствует 0,025 °С.

Систематическая погрешность измерения постоянного напряжения на вольтметре В7-78/1 составляет:

$$\Delta U = \pm(0{,}00005 \cdot U_{\text{ив}} + 0{,}000035 \cdot U_{\text{пр}}), \quad (2.14)$$

где $U_{\text{ив}}$ – измеренная величина постоянного напряжения, В; $U_{\text{пр}}$ – значение верхнего предела измерений (0,1 В).

Температура 773 К (минимальная температура эксперимента) соответствует напряжению 0,020644 В:

$$\Delta U = \pm(0{,}00005 \cdot 0{,}020644\ B + 0{,}000035 \cdot 0{,}1B) = \pm 0{,}0000045\ B$$

$$\Delta T = \pm\frac{\Delta U}{0{,}04\ \text{мВ/К}} = \pm\frac{0{,}0000045\ \text{В}}{0{,}00004\ \text{В/К}} = \pm 0{,}11\ \text{К} \quad (2.15)$$

Относительная погрешность измерения температуры термопарой:

$$\delta_T = \pm\frac{\Delta T}{T} \cdot 100\% = \pm\frac{0{,}11\ \text{К}}{773\ \text{К}} \cdot 100\% = \pm 0{,}014\% \quad (2.16)$$

Таким образом, максимальная относительная погрешность измерений температуры одной термопарой составила 0,014%. Так как измерения проводят двумя термопарами, следовательно, максимальная относительная погрешность измерений температуры термопарами составила ±0,028%.

Вклад в систематическую погрешность измерений теплопроводности вносит константа прибора, определяемая его геометрией, которая состоит из погрешности измерения диаметров и высоты цилиндров.

Формула определения теплопроводности:

$$\lambda = k * \frac{i^2 * R}{T_2 - T_1}, \quad (2.17)$$

где k - константа прибора.

$$k = \frac{ln\frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot h} = \frac{ln\frac{0{,}021}{0{,}019}}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}076} = 0{,}210\ \text{м}^{-1}$$

Вместо внешнего радиуса внутреннего цилиндра и внутреннего радиуса внешнего цилиндра использовали значения их диаметров, поскольку $\frac{r_2}{r_1} = \frac{d_2}{2} \div \frac{d_1}{2} = \frac{d_2}{d_1}$. Измеряли диаметры цилиндров и высоту микрометром 1 класса точности.

Для учета систематической погрешности константы прибора следует сложить систематические погрешности измерения диаметров и высоты:

$$\delta_k = \pm 1{,}1\sqrt{\left(\frac{\delta_{d_2}}{\ln(d_2) - \ln(d_1)}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{d_1}}{\ln(d_2) - \ln(d_1)}\right)^2 + (\delta_h)^2} =$$

$$= \pm 1{,}1\sqrt{\left(\frac{\frac{\Delta d_2}{d_2}}{\ln(d_2) - \ln(d_1)}\right)^2 + \left(\frac{\frac{\Delta d_1}{d_1}}{\ln(d_2) - \ln(d_1)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h}{h}\right)^2} \cdot 100\% =$$

$$= \pm 1{,}1\sqrt{\left(\frac{\frac{0{,}000004\text{ м}}{0{,}021\text{ м}}}{\ln(0{,}021) - \ln(0{,}019)}\right)^2 + \left(\frac{\frac{0{,}000004\text{ м}}{0{,}019\text{ м}}}{\ln(0{,}021) - \ln(0{,}019)}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0003\text{ м}}{0{,}076\text{ м}}\right)^2} \cdot$$

$$\cdot 100\% = \pm 0{,}312\% \qquad (2.18)$$

Таким образом, относительная погрешность измерения константы прибора составила ±0,312%.

Суммарная относительная систематическая погрешность измерения теплопроводности θ складывается из относительных систематических погрешностей мощности нагревателя δ_W, разности температур на границах солевого расплава δ_T, и погрешности константы прибора δ_k:

$$\theta = \pm 1{,}1\sqrt{\left(\frac{\delta_W}{1{,}1}\right)^2 + (\delta_T)^2 + \left(\frac{\delta_k}{1{,}1}\right)^2} = \pm 1{,}1\sqrt{\left(\frac{0{,}629}{1{,}1}\right)^2 + (0{,}028)^2 + \left(\frac{0{,}312}{1{,}1}\right)^2} =$$

$$= 0{,}703\% \qquad (2.19)$$

Максимальная абсолютная систематическая погрешность для максимального значения теплопроводности исследуемых расплавов (λ = 0,922) равна:

$$\Delta\lambda = \pm\frac{\theta\cdot\lambda}{100\%} = \pm\frac{0{,}703\%\cdot 0{,}922\text{ Вт}/(\text{м}*K)}{100\%} = \pm 0{,}00648\text{ Вт}/(\text{м}\cdot K) \qquad (2.20)$$

2.3.2 Расчёт случайной погрешности измерения теплопроводности

Для оценки случайной погрешности теплопроводности при одной температуре проводили расчет среднего значения теплопроводности $\underline{\lambda}$, среднеквадратичного отклонения $S(\underline{\lambda}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\lambda_i - \underline{\lambda})^2}{n\cdot(n-1)}}$, а также доверительных границ случайной погрешности $\varepsilon(\lambda) = t \cdot S(\underline{\lambda})$, где t – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности P = 0,95 и числе измерений n = 6 равен 2,57.

Максимальные значения $S(\underline{\lambda})$ =0,008 Вт/(м · K) и $\varepsilon(\lambda) = 0{,}02056$ Вт/(м · K).

Затем было проведено сравнение абсолютной систематической погрешности Δ_λ и среднеквадратичного отклонения $S(\underline{\lambda})$. В данной работе учитываются вклады случайной и систематической погрешностей ($\frac{\Delta\lambda}{S(\underline{\lambda})} = \frac{0{,}00648}{0{,}008} = 0{,}8098$), поскольку не выполняется условие $\frac{\Delta\lambda}{S(\underline{\lambda})} < 0{,}8$ [158]. Следовательно, величина погрешности измерения теплопроводности определяется следующим образом:

$$\Delta = \pm\sqrt{\Delta\lambda^2 + \varepsilon(\lambda)^2} = \pm\sqrt{0{,}00648^2 + 0{,}02056^2} = \pm 0{,}02156 \qquad (2.21)$$

Для расчета максимальной относительной погрешности измерения теплопроводности расплавов суммарную погрешность делят на минимальное значение теплопроводности, полученное для исследуемых расплавов (0,32 Вт/(м·К)). Максимальная относительная погрешность измерения теплопроводности: $\frac{\Delta}{\lambda} = \pm\frac{0{,}02156}{0{,}32}\cdot 100\% = \pm 6{,}74\%$.

Вывод: относительная погрешность измерения теплопроводности расплавов не превышает ±6,74 %.

2.4 Методика измерения теплоёмкости

Для измерения изобарной теплоёмкости был использован синхронный термоанализатор STA 449C Jupiter. С его помощью выполнены измерения методом ДСК и термогравиметрии (ТГ) в широком температурном диапазоне. Перед измерением была выполнена калибровка прибора по температурам и энтальпиям

плавления эталонных образцов (бифенила, бензойной кислоты, $RbNO_3$, $KClO_4$, Ag_2SO_4, CsCl, K_2CrO_4 и $BaCO_3$).

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 (рисунок 2.10). Особенно это актуально для гигроскопичных и термически нестабильных соединений, таких как соли щелочных и редкоземельных металлов.

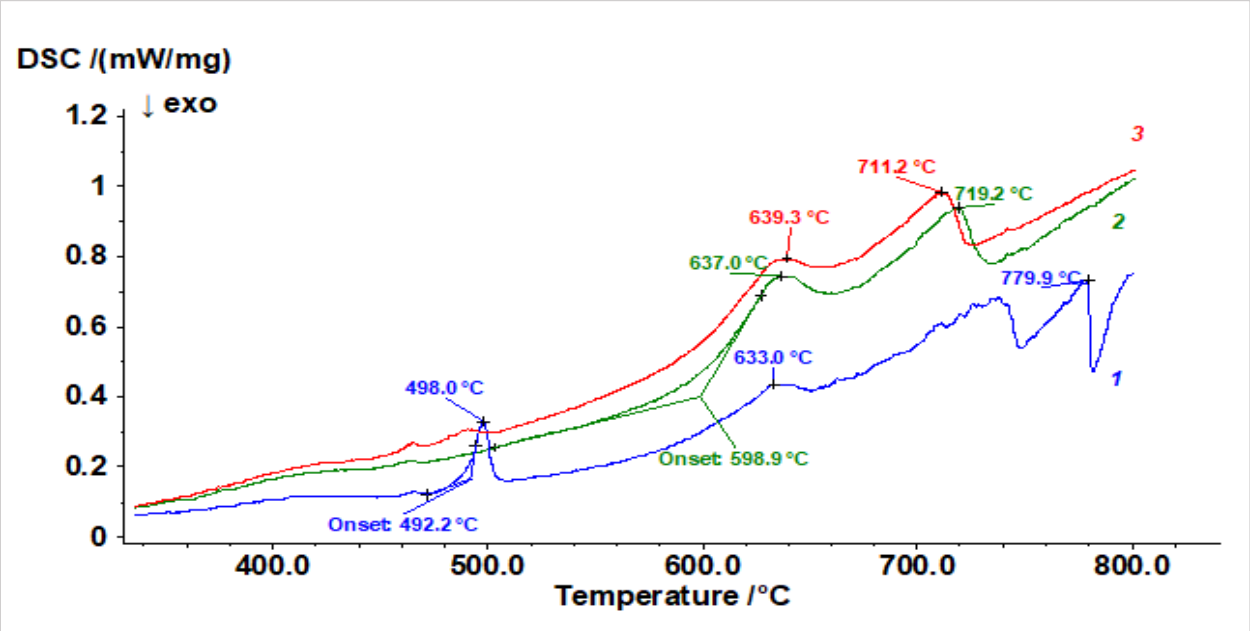


Рисунок 2.10 — Кривые ДСК для смеси 0,25NaCl–0,75$CeCl_3$, где 1 – первый прогон, 2 – второй прогон, 3 – третий прогон

Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программного обеспечения Proteus (NETZSCH).

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:

$$C_{p,S} = \frac{DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline}}{DSC_{St+pan} - DSC_{zeroline}} * \frac{m_{St}}{m_S} C_{p,St}, \quad (2.22)$$

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, Cp (S), Cp (St) – удельная теплоемкость. Погрешность измерений определена паспортом прибора и оценивается в ~ 5%.

ГЛАВА 3. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ

3.1 Теплопроводность смесей $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs

Получены экспериментальные результаты измерения коэффициентов теплопроводности расплавленных солевых смесей $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs [159]. Изучение температурных и концентрационных зависимостей коэффициента теплопроводности расплавленных смесей, содержащих хлориды церия, даст сведения о влиянии этих факторов на процесс переноса тепла.

Теплопроводность определяли методом коаксиальных цилиндров, хорошо зарекомендовавшим себя при исследовании расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей [90]. Измерения проводили в интервалах от точки плавления до температур, превышающих ее на 100-200 K.

Теплопроводность рассчитывали по формуле:

$$\lambda = K \cdot \frac{W}{\Delta T} = \frac{ln\frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot h} \cdot \frac{W}{\Delta T} = \frac{ln\frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot h} \cdot \frac{i^2 \cdot R}{\Delta T} \quad (3.1)$$

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

В качестве примера на рисунке 3.1 представлена температурная зависимость теплопроводности расплавленных смесей $0{,}5CeCl_3$ — 0,5MCl, где M - щелочной металл.

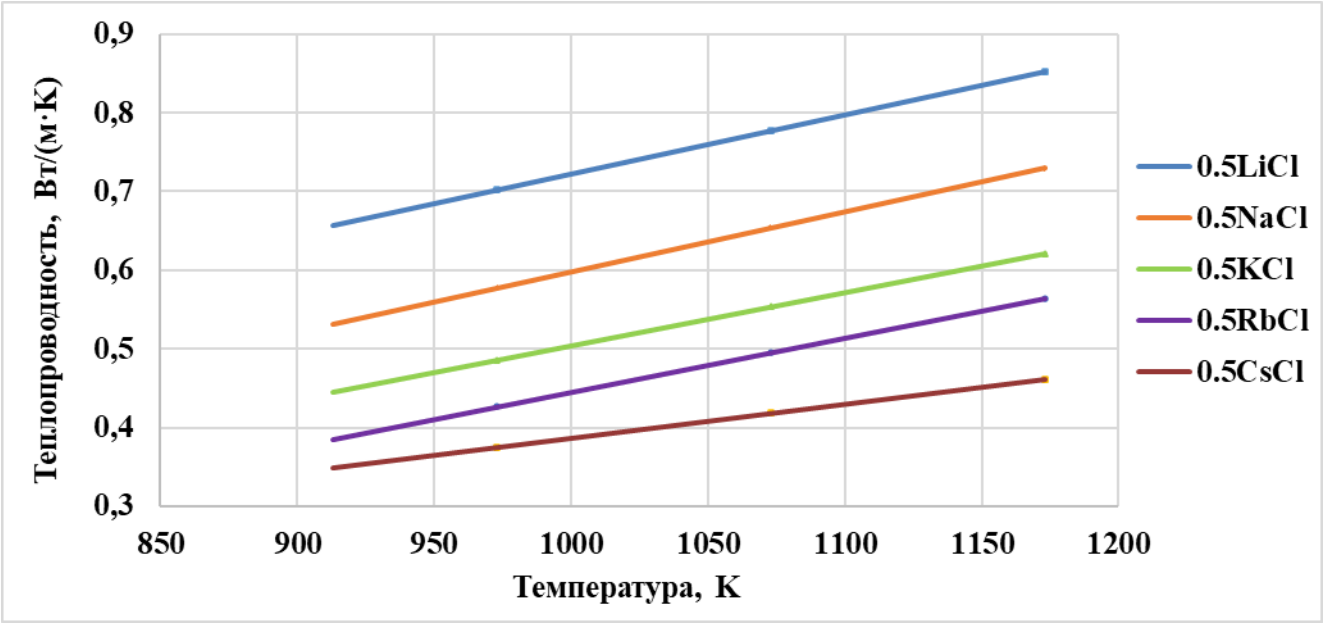


Рисунок 3.1 — Температурная зависимость теплопроводности расплавленных смесей $0{,}5CeCl_3$–$0{,}5MCl$, где M - щелочной металл

На основании анализа графических данных установлено, что теплопроводность бинарных расплавов $0{,}5MCl$–$0{,}5CeCl_3$ (где M = Li, Na, K, Rb, Cs) демонстрирует рост с повышением температуры в диапазоне 823–1173 К. Наиболее высокие значения теплопроводности характерны для систем, содержащих LiCl и NaCl, в то время как смеси с CsCl и RbCl показывают наименьшие значения. Такая тенденция указывает на значительное влияние природы щелочного катиона на теплоперенос в расплавах.

На рисунке 3.2 представлена концентрационная зависимость теплопроводности на примере системы KCl—$CeCl_3$ при температуре 1023 К.

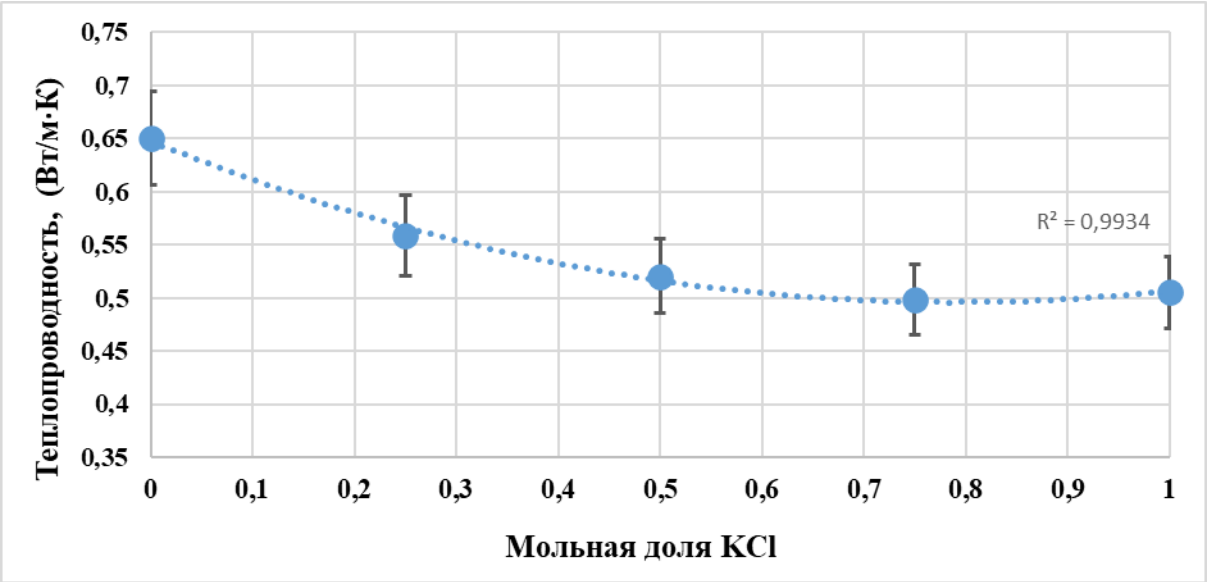


Рисунок 3.2 — Концентрационная зависимость теплопроводности расплавленных смесей KCl–$CeCl_3$ при температуре 1023 К

На приведённом графике показана концентрационная зависимость теплопроводности расплава в системе KCl–$CeCl_3$ при температуре 1023 К. Наблюдается чётко выраженный нелинейный характер изменения теплопроводности с увеличением мольной доли KCl: при добавлении KCl к $CeCl_3$ теплопроводность систем уменьшается, достигая минимума в области 0,75 мольной доли KCl, после чего наблюдается незначительное повышение. Такая зависимость может быть связана с изменениями структуры и ионной подвижности в расплаве, а также с различным вкладом компонентов в теплоперенос.

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

$$\lambda = a + b \cdot T, \qquad (3.2)$$

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 3.1.

Таблица 3.1 — 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)	$b\cdot10^4$, 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 [91].

На рисунке 3.3 в качестве примера приведены концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при 1073 К.

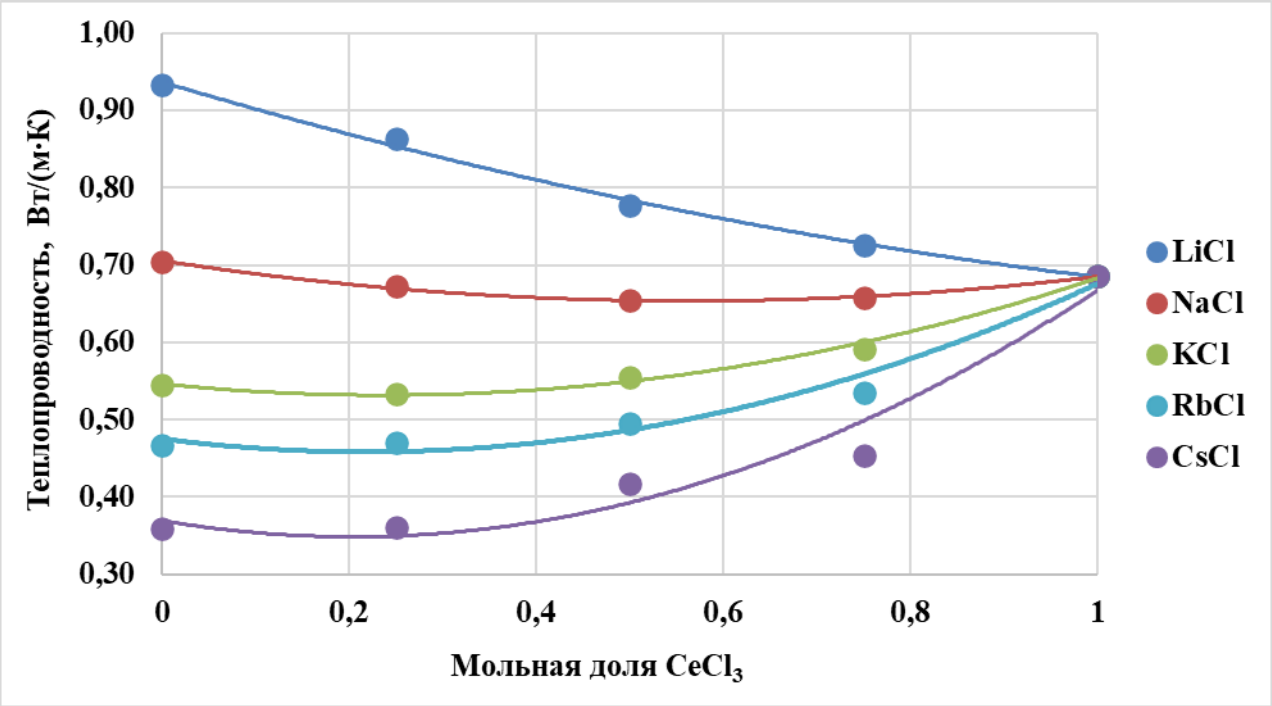


Рисунок 3.3 — Концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов щелочных металлов с добавлением хлорида церия при 1073 К

Нелинейный характер концентрационных зависимостей коэффициентов теплопроводности напрямую связан с изменениями структуры расплава, происходящими с увеличением концентрации трихлорида церия. Расплавленные

галогениды щелочных металлов представляют собой простую ионную жидкость, содержащую два сорта ионов с завершёнными внешними электронными оболочками, с преимущественно ионным характером химической связи, поскольку наличие ковалентной связи практически полностью исключается [160]. Данное утверждение подтверждается большим объёмом экспериментальных работ, посвящённых изучению структурных параметров для всех расплавленных хлоридов щелочных металлов методами рентгенографии и нейтронографии [161-173], а также модельными методами [174-176]. Для детального анализа и количественного описания зависимостей физико-химических параметров расплавов от температуры и концентрации важно принимать во внимание не только присутствие элементарных ионов, но и образование ассоциированных частиц - комплексных соединений и ионных кластеров [177-181]. Концепция формирования в жидкой среде сложных структурных образований послужила фундаментом для разработки автокомплексной модели, описывающей организацию жидкостей [182-184]. Модель комплексной организации галогенидных расплавов, разработанная научной группой под руководством Смирнова М. В. [185-186], находит многократное экспериментальное подтверждение при анализе физико-химических характеристик этих систем. Важным преимуществом автокомплексной концепции является её универсальность, поскольку она последовательно описывает поведение как индивидуальных веществ, так и многокомпонентных смесей. В последнем случае изменение силы межионных связей внутри комплексов обуславливает зависимость параметров системы от состава, что проявляется в отклонении экспериментальных данных от расчётов, основанных на принципе аддитивности [187-192].

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является эффективным инструментом для изучения структурных особенностей расплавленных галогенидов редкоземельных элементов состава RX_3 (где R = редкоземельный элемент, X = F, Cl, Br, I), а также их бинарных смесей со щелочными галогенидами. Полученные спектральные данные демонстрируют зависимость от ионного радиуса катиона, степени поляризуемости аниона и состава расплава [193-200]. В

частности, для хлоридных соединений [193-195,197-200], а также бромидов [193,201] и иодидов [201], наблюдаются спектры схожего типа, обозначаемые как «изоморфные». Частичное сходство проявляется также в случае фторидов [194, 196]. Указанная специфика спектров указывает на наличие общей рыхлой сетчатой структуры в расплавах, формируемой за счёт образования координационных полиэдров с общими рёбрами, в которых ион R^{3+} преимущественно координируется шестью ионами галогенидов.

Для соединений, содержащих более крупные катионы (например, La^{3+} или Ce^{3+}), некоторые работы предполагают увеличение координационного числа до 7–9 [202-203]. Однако эти данные находятся в противоречии с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния света [193-198, 200,201], а также с рядом исследований, выполненных методом расширенного тонкоструктурного анализа EXAFS [204-205].

Компьютерная симуляция, проведённая методами молекулярной динамики и потенциального моделирования, подтверждает наличие пространственно неупорядоченной, сетчатой архитектуры в расплавах RCl_3 [206-210]. Сопоставление спектров комбинационного рассеяния света и молярных объёмов позволяет более полно охарактеризовать структуру расплавов трихлоридов редкоземельных металлов. Спектроскопические данные дают представление о типах координационных комплексов, тогда как молярные объёмы отражают особенности их пространственной организации. Совокупность этих данных указывает на доминирование координационных полиэдров с шестикратным окружением катиона в расплавленном состоянии. В работах [211-212] 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.

При переходе от лития к цезию теплопроводность расплавленных смесей уменьшается, при этом отрицательные относительные отклонения от аддитивного значения увеличиваются (таблица 3.2).

Таблица 3.2 — Относительные отклонения экспериментального коэффициента теплопроводности от аддитивного значения при 1073 К

	λ, Вт/(м·К)		$(\lambda-\lambda_{адд.})/\lambda_{адд.}$, %
Состав расплава	эксп.	адд.	
0,75 LiCl – 0,25 $CeCl_3$	0,86	0,87	-0,96
0,50 LiCl – 0,50 $CeCl_3$	0,78	0,81	-3,92
0,25 LiCl – 0,75 $CeCl_3$	0,73	0,75	-2,92
0,75 NaCl – 0,25 $CeCl_3$	0,67	0,70	-3,93
0,50 NaCl – 0,50 $CeCl_3$	0,65	0,70	-5,97
0,25 NaCl – 0,75 $CeCl_3$	0,66	0,69	-4,89
0,75 KCl – 0,25 $CeCl_3$	0,53	0,58	-7,97
0,50 KCl – 0,50 $CeCl_3$	0,55	0,62	-9,91
0,25 KCl – 0,75 $CeCl_3$	0,59	0,65	-9,08

Продолжение таблицы 3.2 — Относительные отклонения экспериментального коэффициента теплопроводности от аддитивного значения при 1073 К

	λ, Вт/(м·К)		$(\lambda-\lambda_{адд.})/\lambda_{адд.}$, %
Состав расплава	эксп.	адд.	
0,75 RbCl – 0,25 $CeCl_3$	0,47	0,52	-9,92
0,50 RbCl – 0,50 $CeCl_3$	0,50	0,58	-14,20
0,25 RbCl – 0,75 $CeCl_3$	0,54	0,63	-15,18
0,75 CsCl – 0,25 $CeCl_3$	0,36	0,44	-18,04
0,50 CsCl – 0,50 $CeCl_3$	0,42	0,52	-20,08
0,25 CsCl – 0,75 $CeCl_3$	0,45	0,60	-24,98

Наибольшие отклонения наблюдаются у смесей, содержащих хлорид цезия, в то время как отклонения у смесей с хлоридом лития лежат в пределах экспериментальной ошибки измерения теплопроводности. Это может свидетельствовать об увеличении числа комплексных группировок $[CeCl_6]^{3-}$ при переходе от Li^+ к Cs^+. Одним из ключевых факторов, определяющих способность к комплексообразованию, является катионный потенциал, характеризующий отношение заряда катиона к его радиусу (таблица 3.3).

Таблица 3.3 — Катионные потенциалы

Элемент	Радиус катиона (r, нм), [213]	Заряд (z)	Катионный потенциал (φ = z/r)
Ce	0,101	3	29,70
Li	0,076	1	13,16
Na	0,102	1	9,80
K	0,138	1	7,25
Rb	0,152	1	6,58
Cs	0,167	1	5,99

Для цезия катионный потенциал составляет всего 5,99 $нм^{-1}$, тогда как для лития он значительно выше — 13,16 $нм^{-1}$. Низкий катионный потенциал Cs^{+} указывает на его слабое электростатическое поле, что делает его менее способным сильно поляризовать окружающие анионы. В таких условиях трёхвалентные ионы церия (Ce^{3+}), обладающие высокой плотностью заряда, способны формировать более устойчивые ассоциаты или координационные структуры с участием анионов, не конкурируя с Cs^{+} за их координацию. Это способствует стабилизации сложных и менее подвижных структур, что снижает теплопроводность и увеличивает отклонения от аддитивной модели.

В случае Li^{+} с его высоким катионным потенциалом наблюдается конкуренция за координацию с анионами, что снижает вероятность образования прочных ассоциатов с участием Ce^{3+}, а значит, структура расплава остаётся более близкой к идеальной смеси, проявляя меньшие отрицательные отклонения теплопроводности.

3.2 Теплопроводность смесей FLiNaK – CeF_3

На рисунке 3.4 приведены экспериментальные температурные зависимости коэффициента теплопроводности расплавленных смесей FLiNaK с мольной долей фторида церия от 0 до 0,3.

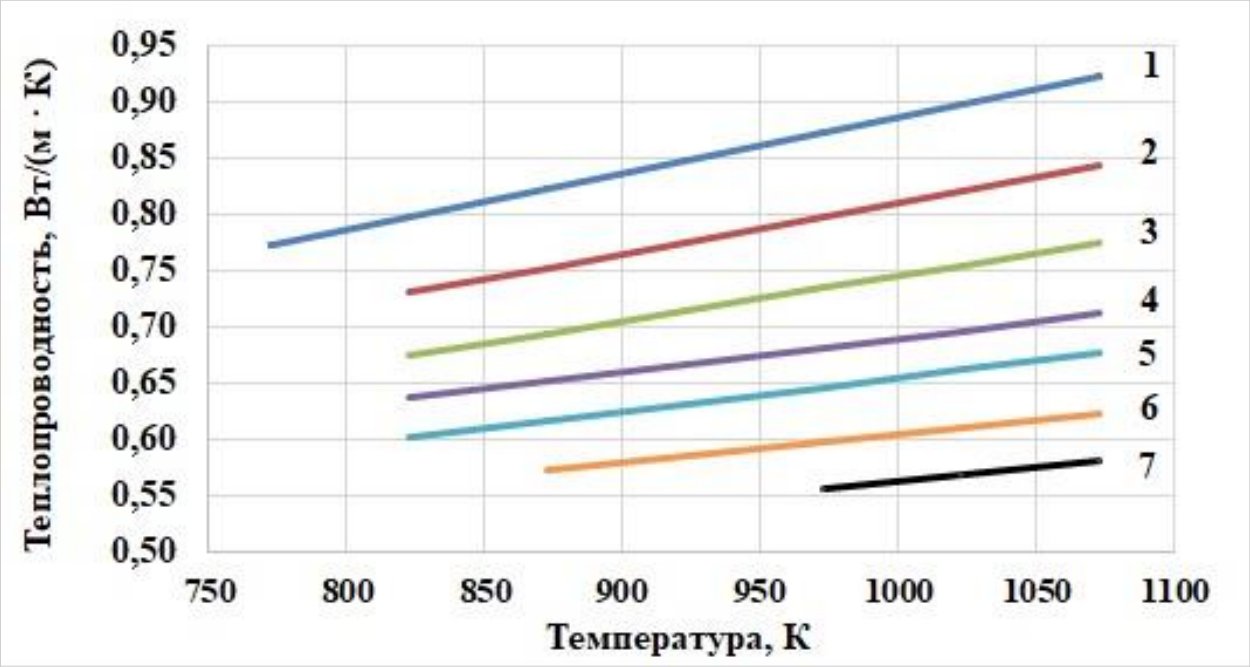


Рисунок 3.4 — Температурные зависимости теплопроводности расплавленных смесей FLiNaK с различным содержанием фторида церия (мол. дол.): 1 – FLiNaK, 2 – 0,95FLiNaK–0,05CeF_3, 3 – 0,90FLiNaK–0,10CeF_3, 4 – 0,85FLiNaK–0,15CeF_3, 5 – 0,80FLiNaK–0,20CeF_3, 6 – 0,75FLiNaK–0,25CeF_3, 7 – 0,70FLiNaK–0,30CeF_3

Для всех изученных смесей в широком интервале температур теплопроводность увеличивается с ростом температуры [214]. Механизм теплопереноса аналогичен механизму передачи тепла в хлоридных солевых расплавах. Температурные зависимости были аппроксимированы линейными уравнениями, коэффициенты которых приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 — Коэффициенты уравнения температурной зависимости теплопроводности расплавленных смесей FLiNaK – CeF_3

Состав солевой смеси	$\lambda=a + b \times T$, 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

В качестве примера на рисунке 3.4 приведена концентрационная зависимость теплопроводности расплавленных смесей FLiNaK с CeF_3 при 1073 К.

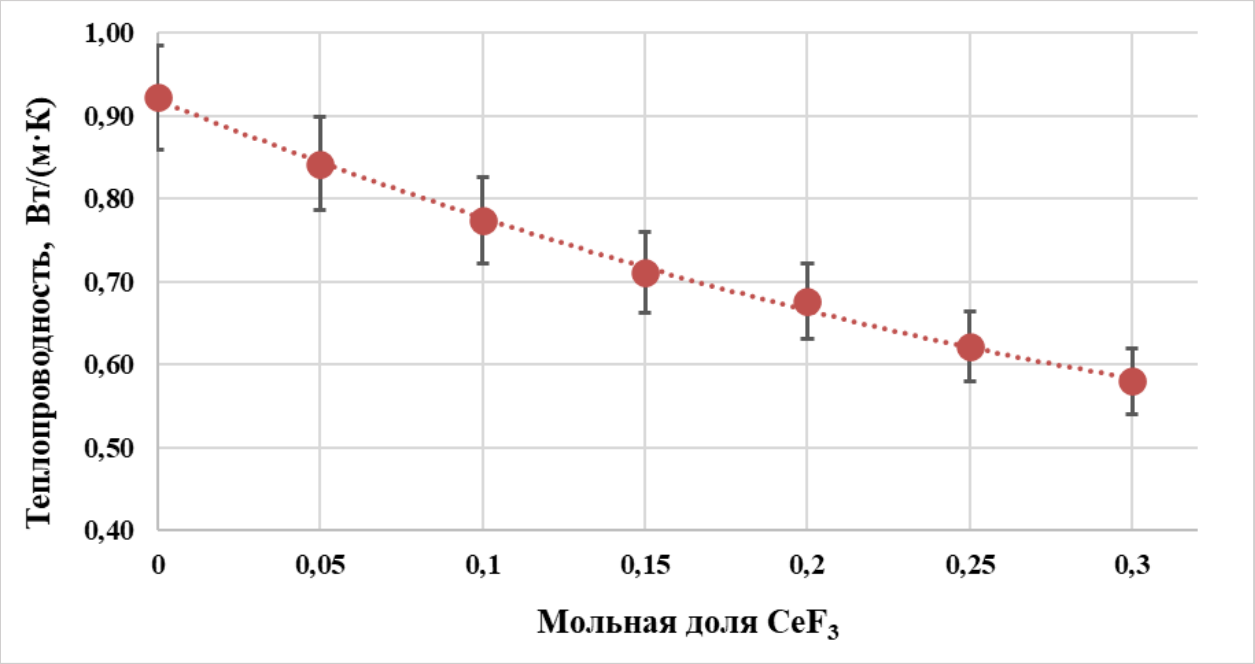


Рисунок 3.4 — Концентрационная зависимость теплопроводности расплавленных смесей FLiNaK с CeF_3 при 1073 К

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-}], описанных в работе [215-216].

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. Ожидается, что при увеличении толщины зазора и сохранении высокой степени поглощения материала радиационный вклад будет возрастать, проявляя себя сильнее в условиях увеличенной толщины оптического слоя. Таким образом, анализ изменения теплопередачи при варьировании зазора позволяет количественно оценить роль радиационного механизма.

Для этого проводится серия измерений коэффициента теплопроводности стационарным методом коаксиальных цилиндров одного солевого расплава в одинаковых условиях, за исключением размера зазора между цилиндрами. В

нашем случае ширина зазора (толщина солевого слоя расплава) составляла 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 мм, так как в целях уменьшения естественной конвекции в расплаве толщина его слоя должна быть малой (0,5-3 мм) [84, 91]. Объектами исследования были выбраны два солевых расплава: эвтектическая смесь FLiNaK, 0,85FLiNaK – 0,15CeF_3. Первая смесь частично прозрачная в области инфракрасного излучения [158], вторая имеет иную, предположительно большую, степень черноты. Предварительно были оценены произведения критериев Прандтля и Грасгоффа для оценки конвективного вклада в теплопроводность всех исследованных расплавов. Наименьшее значение составило 0,013, а наибольшее – 226,796. Оба граничных значения много меньше 1000, что говорит о пренебрежимо малом вкладе конвекции.

На рисунке 3.5 приведены экспериментальные значения коэффициента теплопроводности расплавленной смеси FLiNaK, измеренные в цилиндрах с разной толщиной солевого слоя, в зависимости от температуры (жёлтым пунктиром приведена температурная зависимость теплопроводности расплавленной смеси FLiNaK из таблицы 3.4). Видно, что все измеренные значения теплопроводности хорошо укладываются на температурную зависимость в пределах экспериментальной ошибки (± 6,74%).

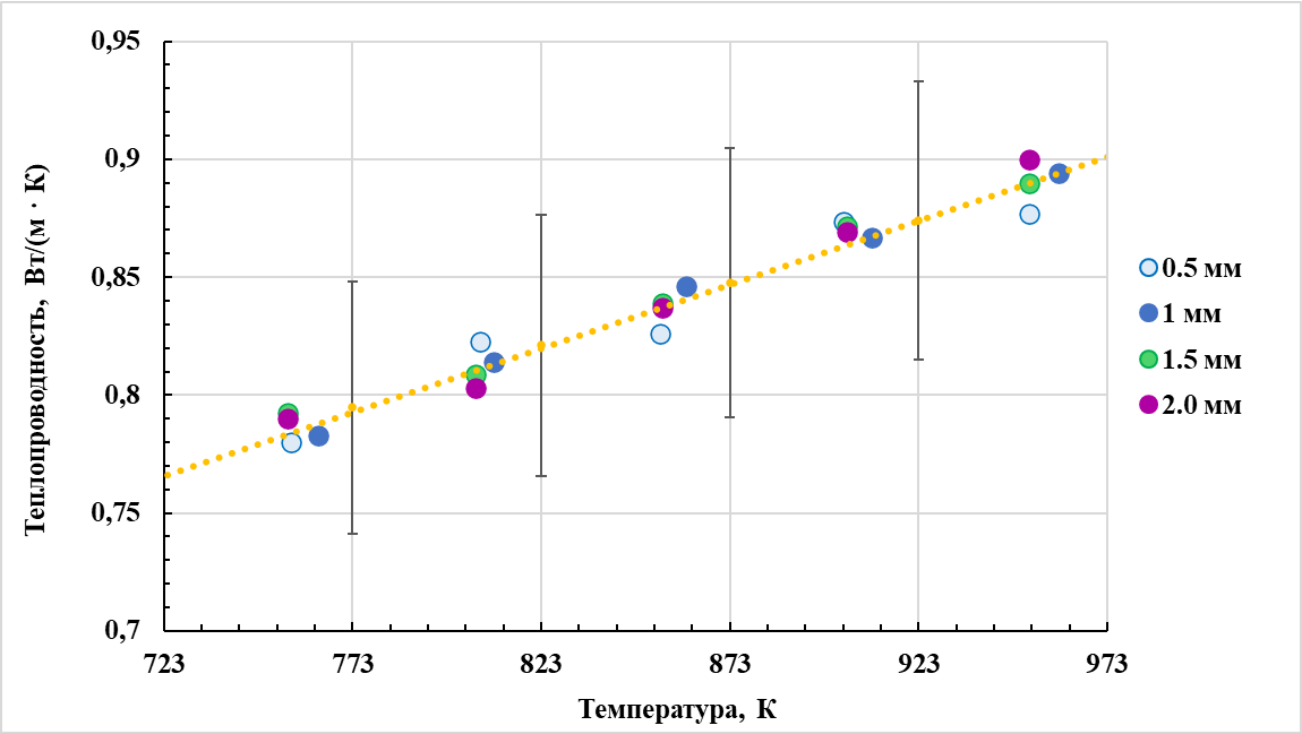


Рисунок 3.5 — Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности расплавленной смеси FLiNaK, измеренные в цилиндрах с разной шириной зазора, в зависимости от температуры

На рисунке 3.6 приведены экспериментальные значения коэффициента теплопроводности расплавленной смеси 0,85FLiNaK – 0,15CeF_3, измеренные в цилиндрах с разной толщиной солевого слоя, в зависимости от температуры (зелёным пунктиром приведена температурная зависимость теплопроводности расплавленной смеси 0,85FLiNaK – 0,15CeF_3 из таблицы 3.4). Добавление трифторида церия уменьшило теплопроводность относительно расплавленной смеси FLiNaK. Все измеренные значения теплопроводности хорошо укладываются на температурную зависимость в пределах экспериментальной ошибки (± 6,74%).

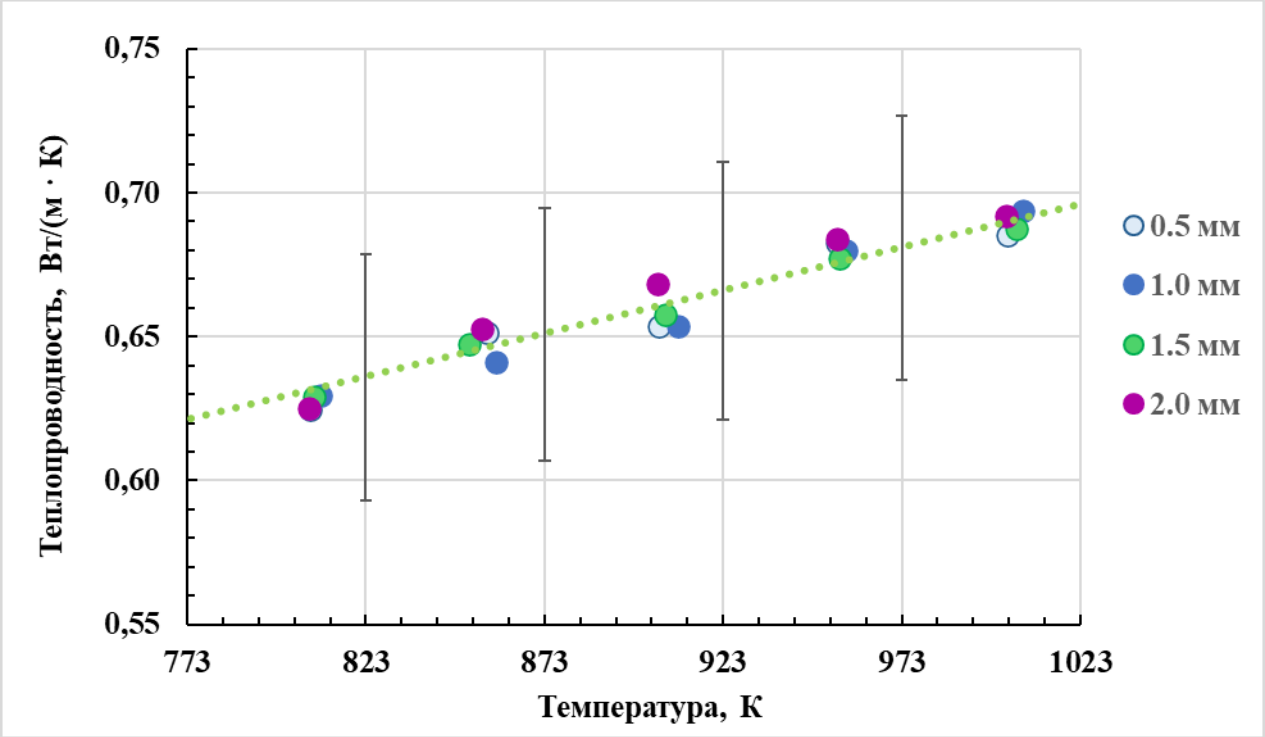


Рисунок 3.6 — Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности расплавленной смеси 0,85FLiNaK – 0,15CeF_3, измеренные в цилиндрах с разной шириной зазора, в зависимости от температуры

Таким образом, 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 указывает на ограниченное влияние CeF_3 на оптические свойства смеси в инфракрасном диапазоне.

3.3 Молярная теплопроводность расплавленных солевых смесей

При анализе взаимосвязей между удельными физико-химическими свойствами веществ и их размерными характеристиками — такими как радиусы ионов, ионные потенциалы, молярная масса, мольный объём и другие параметры — нередко возникают затруднения в однозначной интерпретации наблюдаемых зависимостей. Это связано с тем, что на поведение системы может существенно влиять не только природа самих характеристик, но и число частиц, содержащихся в единице объема. В связи с этим, для более корректного сопоставления веществ предпочтительно использовать молярные характеристики, отражающие свойства при одинаковом количестве частиц.

С физической точки зрения молярная теплопроводность представляет собой количество тепла, которое передаётся через единичную площадь за единицу времени на расстояние, равное мольному объему вещества, содержащему один моль частиц, при температурном градиенте 1 К. Математическая связь между удельной и молярной теплопроводностью выражается следующим соотношением, впервые предложенным в работе [217]:

$$\lambda_{\text{мол}} = \lambda \cdot V_{\text{мол}} \quad , \tag{3.3}$$

где $\lambda_{\text{мол}}$ – молярная теплопроводность в Вт·м^{2}·моль$^{-1}$ К$^{-1}$, λ – удельная теплопроводность в Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$), а $V_{\text{мол}}$ – мольный объем в м^{3}/моль.

В настоящей работе для расчёта молярной теплопроводности использовались полученные автором значения коэффициентов удельной теплопроводности, подробно рассмотренные в данной главе как для хлоридных, так и для фторидных расплавов.

При этом расчёт мольного объёма проводился с использованием различных методик в зависимости от природы исследуемых систем:

1. Для хлоридных расплавов и их смесей мольный объём определялся на основе выражения, предложенного в докторской диссертации Потапова А. М. [218]

2. Для индивидуальных хлоридов, эвтектики FLiNaK, а также систем FliNaK – CeF_3 мольный объём рассчитывался как отношение молярной массы к плотности соответствующего вещества или смеси.

В качестве примера на рисунке 3.5 представлена концентрационная зависимость молярной теплопроводности при температуре 1023 К для системы $CeCl_3$–MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs.

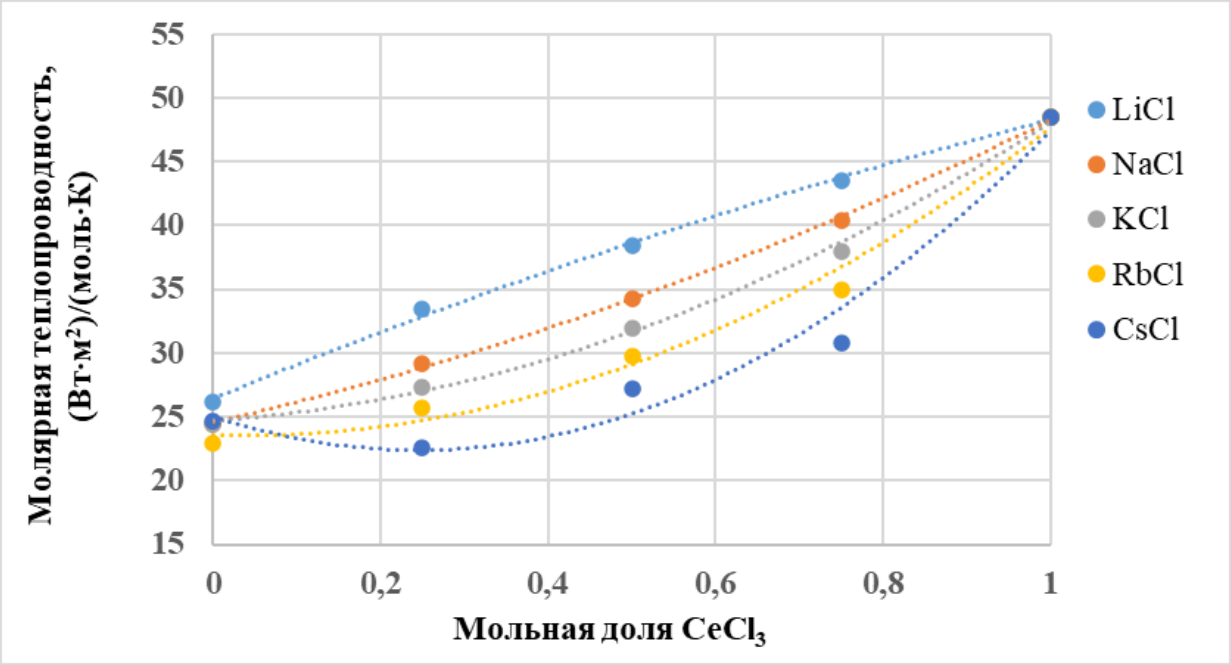


Рисунок 3.5 — Концентрационная зависимость молярной теплопроводности при 1023 К для системы $CeCl_3$-MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs

Анализ концентрационной зависимости молярной теплопроводности при 1023 К для систем $CeCl_3$–MCl (где M = Li, Na, K, Rb, Cs), представленный на рисунке 3.5, позволяет выявить ряд закономерностей, отражающих влияние состава расплава на его возможности теплопереноса. 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. Минимальные значения теплопроводности, как правило, фиксируются при низких концентрациях $CeCl_3$, после чего отмечается рост молярной теплопроводности при дальнейшем увеличении его содержания.

Такой тренд может быть обусловлен формированием более упорядоченных координационных структур, способствующих более эффективной передаче тепла.

Абсолютные значения молярной теплопроводности существенно различаются в зависимости от природы щелочного компонента. Наибольшие значения характерны для системы $LiCl–CeCl_3$, что связано с малым мольным объёмом и высокой удельной теплопроводностью LiCl. Напротив, наиболее низкие значения фиксируются для систем с тяжёлыми катионами (RbCl и CsCl), где увеличение мольного объёма и снижение подвижности ионов приводят к ухудшению теплопереноса. Системы $NaCl–CeCl_3$ и $KCl–CeCl_3$ занимают промежуточное положение, однако для $KCl–CeCl_3$ характерна более выраженная нелинейность кривой, что может свидетельствовать о более сложных структурных перестройках в расплаве.

На рисунке 3.6 представлена температурная зависимость молярной теплопроводности для систем $0{,}5CeCl_3–0{,}5MCl$ (где M = Li, Na, K, Rb, Cs).

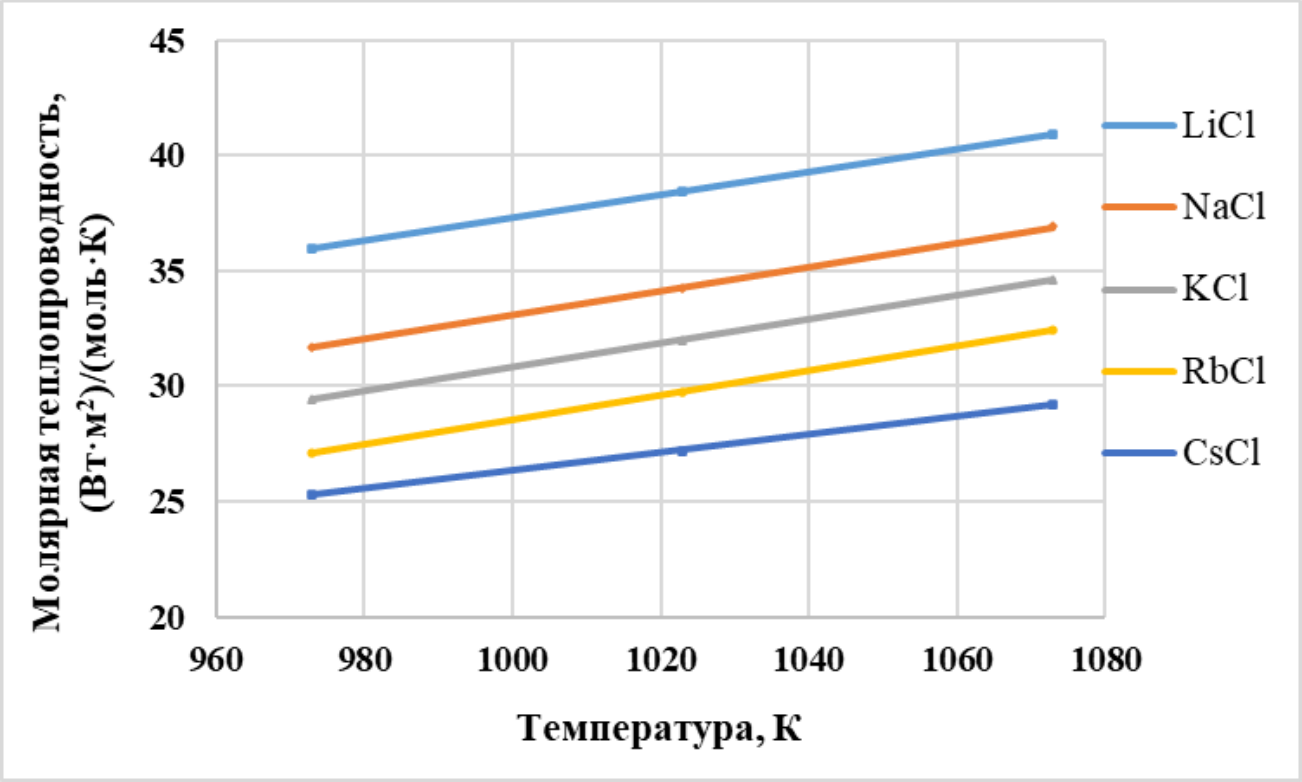


Рисунок 3.6 — Температурная зависимость молярной теплопроводности для систем $0{,}5CeCl_3–0{,}5MCl$ (где M = Li, Na, K, Rb, Cs)

Как видно из рисунка молярная теплопроводность возрастает с ростом температуры. Идентичная тенденция наблюдается и у удельной теплопроводности.

При переходе от лития к цезию молярная теплопроводность расплавленных смесей уменьшается, при этом отрицательные относительные отклонения от аддитивного значения увеличиваются (таблица 3.4).

Таблица 3.4 — Относительные отклонения молярного коэффициента теплопроводности от аддитивного значения при 1023 К

	$\lambda_{мол}$, (Вт·м^2) / (моль · К)		$(\lambda-\lambda_{адд.})/\lambda_{адд.}$, %
Состав расплава	эксп.	адд.	
0,75 LiCl – 0,25 $CeCl_3$	33,45	31,77	1,54
0,50 LiCl – 0,50 $CeCl_3$	38,42	37,33	2,93
0,25 LiCl – 0,75 $CeCl_3$	43,55	42,89	5,29
0,75 NaCl – 0,25 $CeCl_3$	29,20	30,42	-4,88
0,50 NaCl – 0,50 $CeCl_3$	34,26	36,43	-5,96
0,25 NaCl – 0,75 $CeCl_3$	40,37	42,44	-4,02
0,75 KCl – 0,25 $CeCl_3$	27,38	30,48	-10,61
0,50 KCl – 0,50 $CeCl_3$	31,99	36,47	-12,28
0,25 KCl – 0,75 $CeCl_3$	37,95	42,46	-10,18
0,75 RbCl – 0,25 $CeCl_3$	25,76	29,32	-16,97

Продолжение таблицы 3.4 — Относительные отклонения молярного коэффициента теплопроводности от аддитивного значения при 1023 К

	$\lambda_{мол}$, (Вт·м^2) / (моль · К)		$(\lambda-\lambda_{адд.})/\lambda_{адд.}$, %
Состав расплава	эксп.	адд.	
0,50 RbCl – 0,50 $CeCl_3$	29,74	35,70	-16,70
0,25 RbCl – 0,75 $CeCl_3$	34,93	42,07	-12,17
0,75 CsCl – 0,25 $CeCl_3$	22,54	30,59	-27,52
0,50 CsCl – 0,50 $CeCl_3$	27,21	36,54	-25,53
0,25 CsCl – 0,75 $CeCl_3$	30,80	42,50	-26,30

Для оценки влияния природы аниона на молярную теплопроводность расплавов была проведена сравнительная характеристика молярной теплопроводности 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 аддитивного сложения данных по смесям 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 изолированно оценить влияние замены фторидного аниона на хлоридный при неизменном соотношении катионов и редкоземельного компонента. Результаты представлены в виде температурной зависимости молярной теплопроводности на рисунке 3.7.

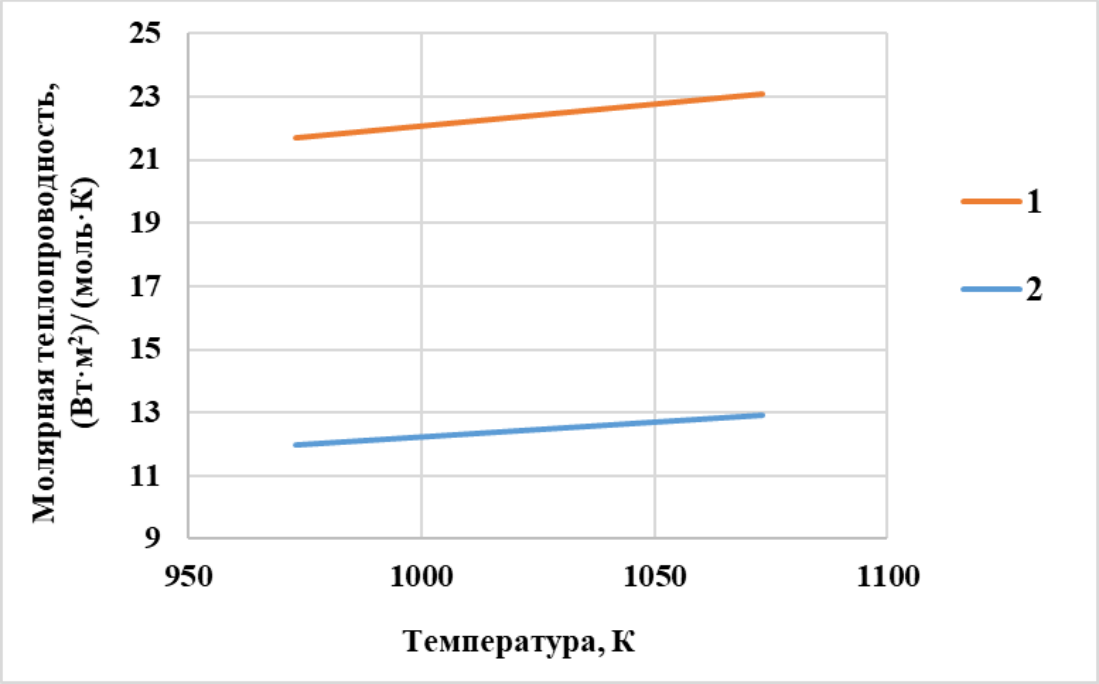


Рисунок 3.7 — Температурная зависимость молярной теплопроводности расплавленных смесей 1 – 0,75FLiNaK–0,25CeF_3, 2 – 0,75ClLiNaK–0,25$CeCl_3$

На представленном графике показана температурная зависимость молярной теплопроводности двух систем: 0,75FLiNaK–0,25CeF_3 и 0,75ClLiNaK–0,25$CeCl_3$. Обе зависимости демонстрируют положительный температурный коэффициент, то есть молярная теплопроводность увеличивается с ростом температуры в диапазоне 973–1073 К. Однако абсолютные значения молярной теплопроводности 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.

3.4 Выводы по главе

1. Впервые экспериментально измерена теплопроводность расплавленных смесей хлорида церия с хлоридами щелочных металлов и растворов фторида церия в расплаве FLiNaK. Установлено, что во всех изученных расплавах теплопроводность повышается с ростом температуры. Это можно объяснить особенностями механизма переноса тепла в ионных жидкостях: частота колебаний с увеличением температуры растёт быстрее, чем межионное расстояние.

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.

ГЛАВА 4. ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ

4.1 Удельная изобарная теплоёмкость смесей FLiNaK – CeF_3

Методом ДСК были определены значения удельной изобарной теплоёмкости расплавленных смесей FLiNaK, содержащих от 0 до 0,20 мол. дол. CeF_3. Проведение аналогичных измерений для составов с содержанием CeF_3 0,25 и 0,30 мол. дол. оказалось невозможным. В таблице 4.1 полученные автором значения удельной изобарной теплоемкости сопоставлены с рассчитанными методом молекулярной динамики [215] и по эмпирическому уравнению, предложенному в работе [219].

Таблица 4.1 — Сопоставление экспериментальных значений удельной теплоёмкости с литературными данными

Концентрация CeF_3, мол. дол.	C_p, Дж / (г· К)		
	Наши данные	[219]	[215]
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%.

Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны значения молярной изобарной теплоёмкости по уравнению 4.1, а на рисунке 4.1 приведена ее концентрационная зависимость.

$$C_p(\text{мол}) = C_p(\text{уд}) \cdot M\,, \qquad (4.1)$$

где C_p(мол), C_p(уд) – изобарные теплоёмкости молярная и удельная, соответственно, а M – молярная масса вещества.

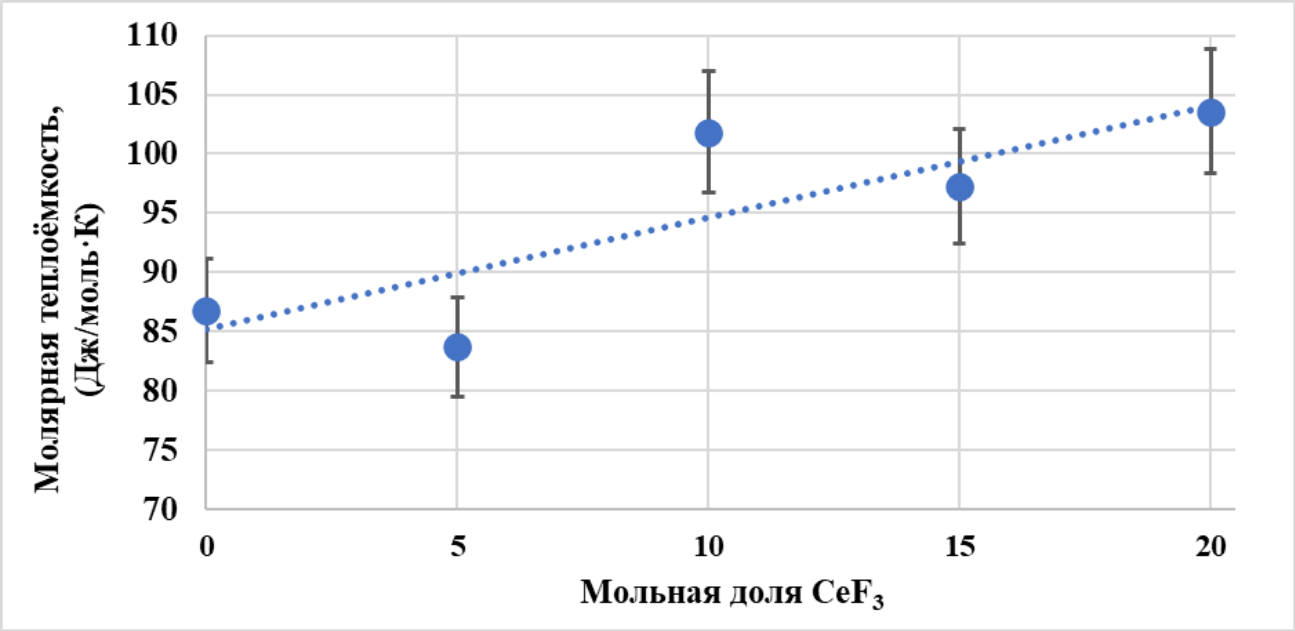


Рисунок 4.1 — Концентрационная зависимость молярной изобарной теплоемкости расплавленной системы FLiNaK – CeF_3

С увеличением мольной доли трифторида церия увеличивается молярная теплоёмкость, что объясняется увеличением количества устойчивых комплексных ионов.

4.2 Удельная изобарная теплоёмкость смесей $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs

В этой работе методом ДСК не удалось добиться воспроизводимых значений удельной теплоёмкости при постоянном давлении расплавленных хлоридных

смесей, поэтому для оценки теплоёмкости было выведено эмпирическое уравнение (4.2) зависимости C_p от обратной молярной массы с использованием имеющихся в литературе значений удельной изобарной теплоёмкости хлоридов щелочных (Li[220], Na, K, Cs [221]), щелочноземельных (Be, Sr [119], Mg, Ca, Ba [221]), редкоземельных металлов (La, Ce, Nd, Pr, Gd, Dy [126], Sm, Tm[222], Tb [223]) и их смесей (рисунок 4.2).

$$C_p = \frac{66{,}47}{M} + 0{,}167 \pm 0{,}2 \qquad (4.2)$$

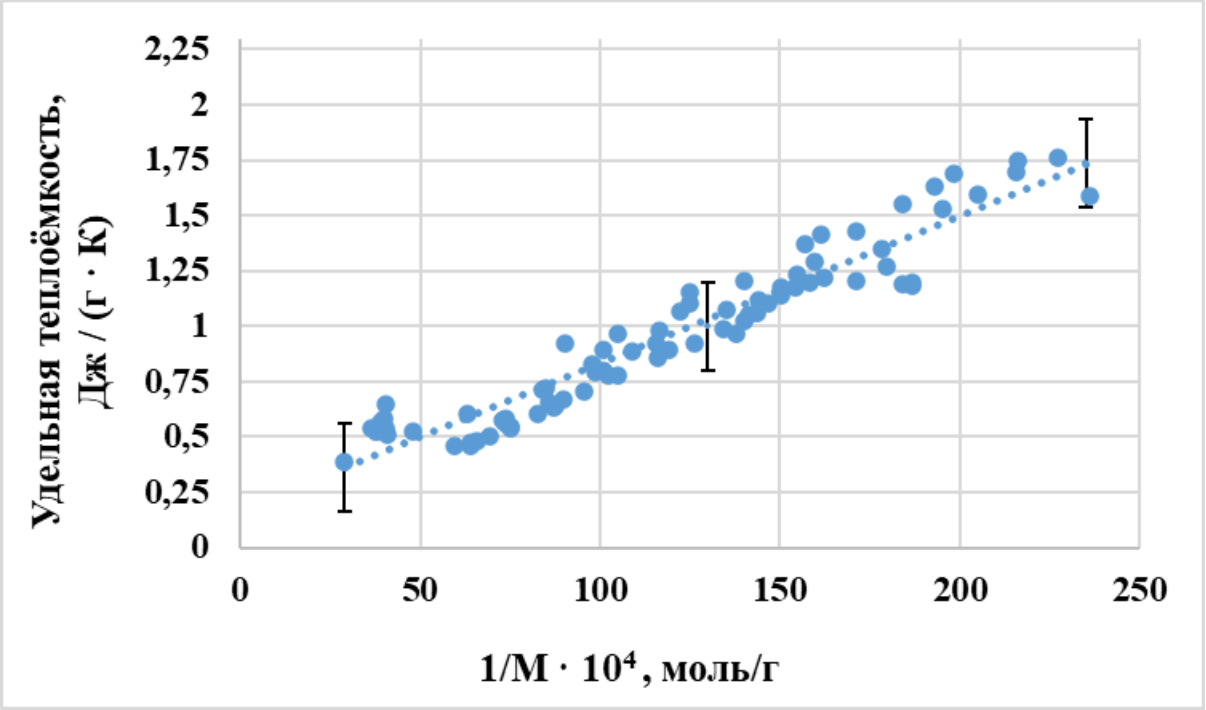


Рисунок 4.2 — Сводные данные значений удельной изобарной теплоёмкости хлоридов щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов и их смесей от обратной молярной массы

За основу было взято уравнение для фторидов [219], основанное на эмпирической зависимости экспериментальных значений теплоёмкости от обратной молярной массы. Полученное в данной работе уравнение (4.2) может быть использовано для оценки удельной изобарной теплоемкости хлоридных расплавов, у которых данные в литературе отсутствуют, а экспериментальное измерение может быть затруднено.

4.3 Выводы по главе

1. 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.

2. 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.

ГЛАВА 5. ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ

Для оптимизации процессов теплообмена, повышения эффективности установок и обеспечения безопасности технологических процессов критически важно знать теплофизические характеристики веществ. В частности, температуропроводность является одним из основных параметров, определяющих поведение расплава при передаче тепла. Вместе с тем, коэффициент температуропроводности связан строгим количественным соотношением с теплопроводностью, теплоёмкостью и плотностью.

Физический смысл коэффициента теплопроводности заложен в законе Фурье о пропорциональности плотности теплового потока температурному градиенту $\frac{\delta T}{\delta n}$:

$$dQ = -\lambda \frac{\delta T}{\delta n}, \tag{5.1}$$

где dQ - тепловой поток, λ - коэффициент теплопроводности, $\frac{\delta T}{\delta n}$ - температурный градиент. В то же самое время коэффициент температуропроводности можно выразить через дифференциальное уравнение энергии:

$$\rho C_p(\frac{\delta t}{\delta \tau}) = - \text{ div (q)} + q_v, \tag{5.2}$$

где q_v - объёмная плотность теплового потока, div (q) - оператор дивергенции q.

Тогда подставляя уравнение 5.2 в уравнение 5.1 получим:

$$(\frac{\delta t}{\delta \tau}) = -\frac{\lambda}{\rho C_p}(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}) + \frac{q_v}{\rho C_p} \tag{5.3}$$

Отношение $\frac{\lambda}{\rho C_p}$ представляет собой физическую характеристику - температуропроводность (a), физический смысл которой характеризует способность материала передавать тепло и определяет скорость установления температурного равновесия внутри вещества.

Анализ литературных данных показал наличие работ по изучению температуропроводности расплавленных нитратов и нитритов щелочных металлов и их смесей эвтектического состава [224-226], хлоридов натрия, калия и цезия [82, 227], смесей хлоридов лития и цезия [228], фторидов щелочных металлов [229] и

их бинарных смесей [228, 230], а также тройной эвтектической смеси фторидов лития, натрия, калия [231,232]. Данные по температуропроводности расплавленных смесей состава $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs и FLiNaK - CeF_3 в литературе отсутствуют.

В рамках диссертационной работы была рассчитана температуропроводность расплавленных смесей состава $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs с содержанием 0,25, 0,5 и 0,75 мольной доли трихлорида церия, а также смеси состава (1-n)FLiNaK – $nCeF_3$, где n = 0-0,20 мольной доли с шагом 0,05 мольной доли. Формула для расчёта была выведена из уравнения 5.3:

$$a = \frac{\lambda}{C_p * \rho}, \quad (5.4)$$

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, описанные подробно в главе 3, значения удельной теплоёмкости при постоянном давлении, описанные в главе 4, и рассчитанные значения плотности.

5.1 Температуропроводность смесей FLiNaK − CeF_3

Анализ литературы показал наличие большого объёма экспериментальных данных по плотности тройной эвтектической смеси FLiNaK [233-245]. Однако экспериментальных данных по плотности расплавленной смеси FLiNaK–CeF_3 найти не удалось. Тем не менее в литературе присутствуют единичные расчётные работы по данной системе с мольной долей трифторида церия 0,5-0,15 [246-247]. В таблице 5.1 приведены литературные данные по значениям плотности системы FLiNaK−CeF_3 при температуре 1023 К.

Таблица 5.1 — Литературные данные по плотности системы FLiNaK–CeF_3 при 1023 К

Концентрация CeF_3, мол. дол.	Плотность, г/ $см^3$	Источник
0	1,9168	[243]
0,05	2,1783	[244]
0,1	2,4283	
0,15	2,6399	

Для расплавленной смеси состава 0,8FLiNaK–0,2CeF_3 данные по плотности в литературе отсутствуют, поэтому на основе литературных данных была построена зависимость плотности от концентрации трифторида церия при 1023 К (рисунок 5.1).

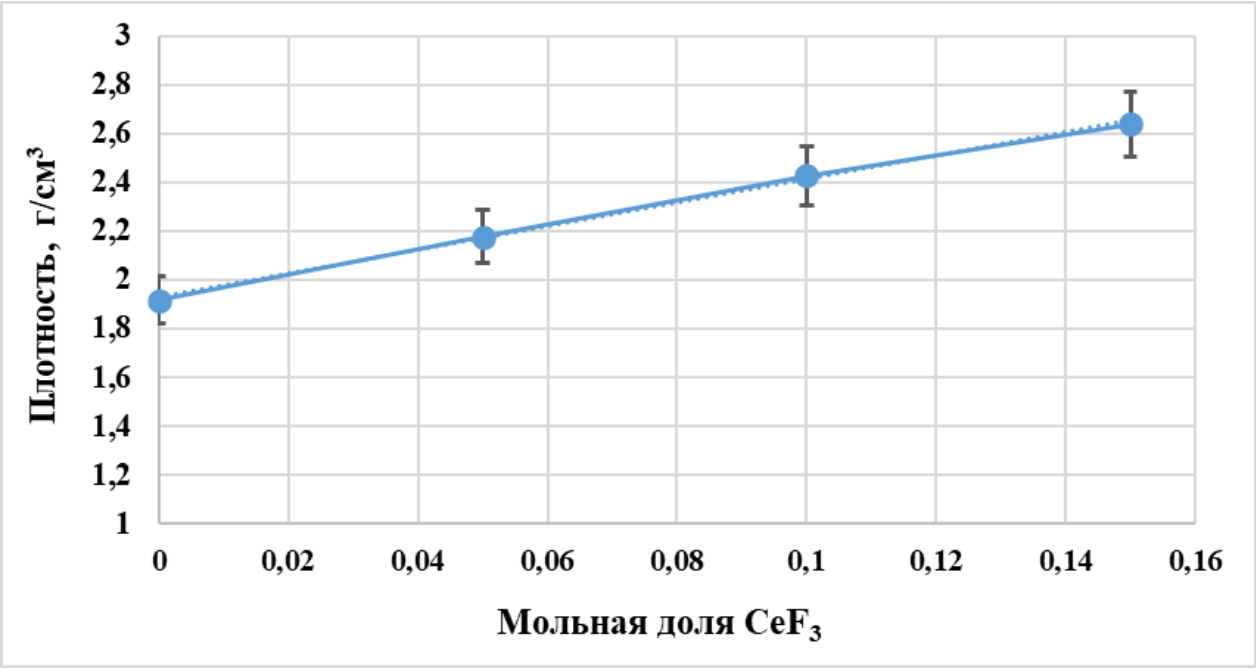


Рисунок 5.1 — Зависимость плотности смеси FLiNaK–CeF_3 от концентрации трифторида церия при 1023 К

Уравнение линейной аппроксимации: $\rho = 4{,}8387 \cdot C_{CeF_3} + 1{,}9279$. Величина достоверности аппроксимации: $R^2 = 0{,}9978$.

Далее путём экстраполяции было получено значение плотности для концентрации трифторида церия 0,2 мол. дол. В таблице 5.2 представлены значения плотности, рассчитанные по уравнению линейной аппроксимации при 1023 К для 0,05-0,2 мольной доли трифторида церия с шагом 0,05 мол.дол.

Таблица 5.2 — Расчётная плотность системы FLiNaK–CeF_3 при 1023 К

Концентрация CeF_3, мол. дол	Плотность, г/ $см^3$
0,05	2,1698
0,10	2,4118
0,15	2,6537
0,20	2,8956

По полученным данным был проведён расчёт коэффициента температуропроводности по уравнению 5.4 для системы (1-n) FLiNaK–n CeF_3. Результаты представлены на рисунке 5.2.

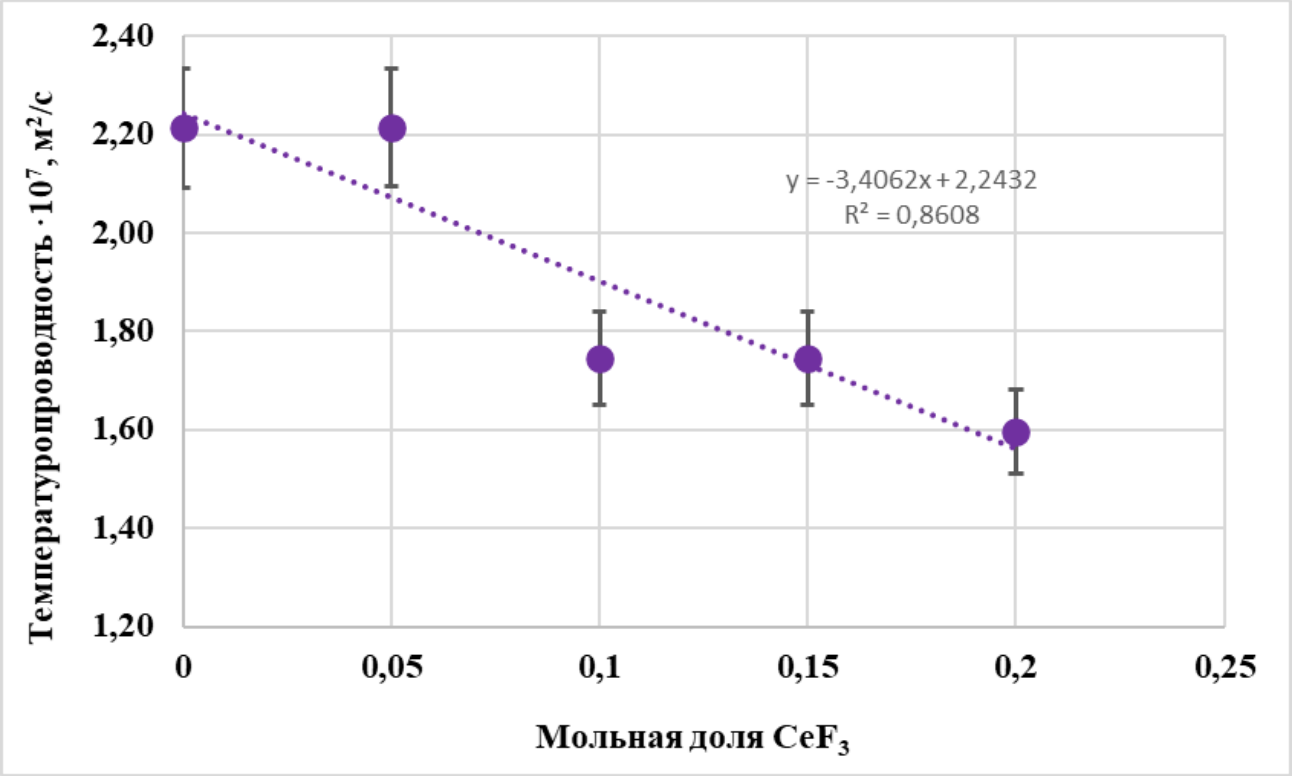


Рисунок 5.2 — Концентрационная зависимость температуропроводности смеси FLiNaK – CeF_3 при температуре 1023 К

Температуропроводность расплава 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-}], описанных в работе [215].

На рисунке 5.3 представлены температурные зависимости коэффициентов температуропроводности, а в таблице 5.3 представлены уравнения температурной зависимости температуропроводности для расплавленной системы FLiNaK−CeF_3.

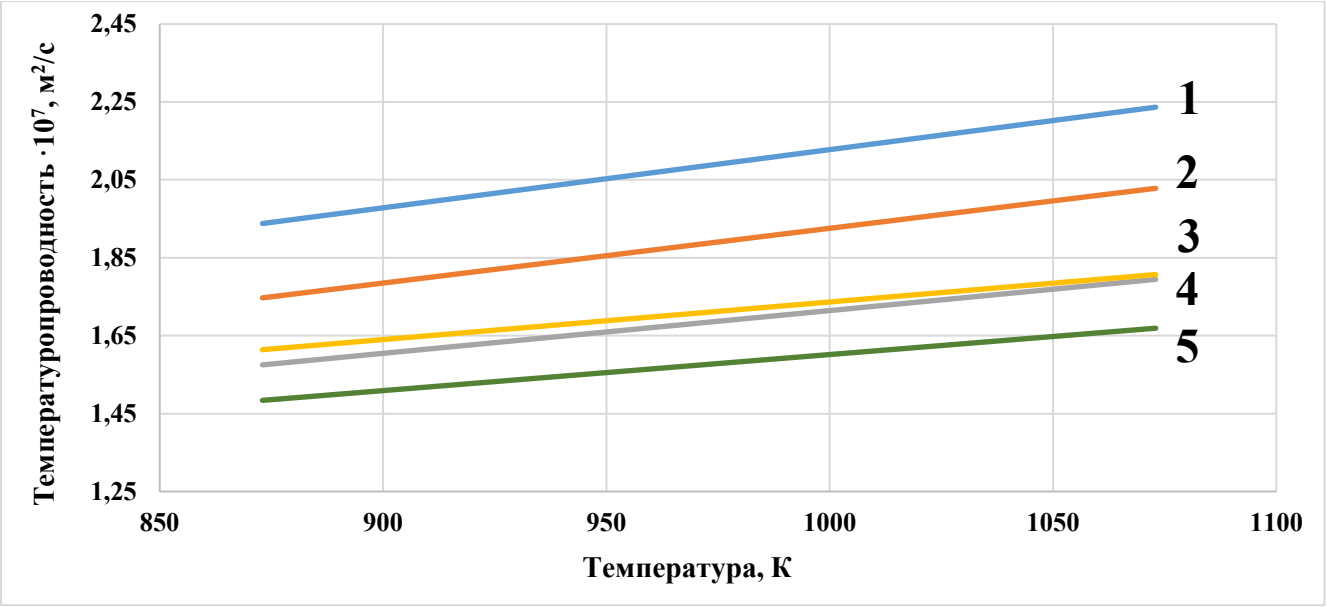


Рисунок 5.3 — Температурные зависимости коэффициентов температуропроводности для расплавленной системы FLiNaK–CeF_3, где 1 – FLiNaK, 2 – 0,95FLiNaK–0,05CeF_3, 3 – 0,9FLiNaK–0,1CeF_3, 4 – 0,85FLiNaK–0,15CeF_3, 5 – 0,8FLiNaK–0,2CeF_3

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.

Таблица 5.3 — Уравнения температурной зависимости температуропроводности системы FLiNaK–CeF_3

Состав	Уравнение температурной зависимости, $a \cdot 10^7$
FLiNaK	a = 0,0015T + 0,6341
0,95FLiNaK–0,05CeF_3	a = 0,0014T + 0,5192
0,9FLiNaK–0,1CeF_3	a = 0,0010T + 0,7719
0,85FLiNaK–0,15CeF_3	a = 0,0011T + 0,6167
0,8FLiNaK–0,2CeF_3	a = 0,0009T + 0,6755

5.2 Температуропроводность смесей $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs

Поскольку в литературе отсутствуют данные по значениям плотности расплавленных смесей трихлорида церия с хлоридами щелочных металлов, для этих систем плотность была рассчитана с помощью программного обеспечения Data. Organizer 1.0. Методологическая часть подробно описана в работе Потапова А. М. [218]. В качестве примера в таблице 5.4 приведены значения плотности, рассчитанные при температуре 1023 К.

Таблица 5.4 — Значения плотности расплавленных солевых смесей трихлорида церия с щелочными металлами при 1023 К

Состав солевого расплава	Плотность, г/ $см^3$
$CeCl_3$	3,3110 ± 0,0662
0,75 LiCl – 0,25 $CeCl_3$	2,2753 ± 0,0455
0,50 LiCl – 0,50 $CeCl_3$	2,7583 ± 0,0552
0,25 LiCl – 0,75 $CeCl_3$	3,0803 ± 0,0616
0,75 NaCl – 0,25 $CeCl_3$	2,2417 ± 0,0448
0,50 NaCl – 0,50 $CeCl_3$	2,6986 ± 0,0540
0,25 NaCl – 0,75 $CeCl_3$	3,0438 ± 0,0609
0,75 KCl – 0,25 $CeCl_3$	2,0795 ± 0,0416
0,50 KCl – 0,50 $CeCl_3$	2,5464 ± 0,0509
0,25 KCl – 0,75 $CeCl_3$	2,9569 ± 0,0591

Продолжение таблицы 5.4 — Значения плотности расплавленных солевых смесей трихлорида церия с щелочными металлами при 1023 К

Состав солевого расплава	Плотность, г/ см^3
0,75 RbCl – 0,25 $CeCl_3$	2,4702 ± 0,0494
0,50 RbCl – 0,50 $CeCl_3$	2,7589 ± 0,0552
0,25 RbCl – 0,75 $CeCl_3$	3,0468 ± 0,0609
0,75 CsCl – 0,25 $CeCl_3$	2,7349 ± 0,0547
0,50 CsCl – 0,50 $CeCl_3$	2,9038 ± 0,0581
0,25 CsCl – 0,75 $CeCl_3$	3,1090 ± 0,0622

Для системы $CeCl_3$–MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs коэффициенты температуропроводности были посчитаны аналогично. В таблице 5.5 представлены уравнения температурной зависимости коэффициента температуропроводности для систем $CeCl_3$ – MCl, где M = Li, Na, K, Rb, Cs.

Таблица 5.5 — Уравнения температурной зависимости температуропроводности системы $CeCl_3$ – MCl

Состав	Уравнение температурной зависимости, a·10^7, м^2/с
$CeCl_3$	$a = 0{,}006T - 1{,}6776$
0,75 LiCl – 0,25 $CeCl_3$	$a = 0{,}0051T - 1{,}1360$
0,50 LiCl – 0,50 $CeCl_3$	$a = 0{,}0054T - 1{,}2664$
0,25 LiCl – 0,75 $CeCl_3$	$a = 0{,}0057T - 1{,}4546$
0,75 NaCl – 0,25 $CeCl_3$	$a = 0{,}0056T - 2{,}2368$
0,50 NaCl – 0,50 $CeCl_3$	$a = 0{,}0057T - 2{,}0381$
0,25 NaCl – 0,75 $CeCl_3$	$a = 0{,}0058T - 1{,}8502$

Продолжение таблицы 5.5 — Уравнения температурной зависимости температуропроводности системы $CeCl_3$–MCl

Состав	Уравнение температурной зависимости, $a \cdot 10^7$, $м^2/с$
0,75 KCl – 0,25 $CeCl_3$	$a = 0{,}0056T - 1{,}8573$
0,50 KCl – 0,50 $CeCl_3$	$a = 0{,}0055T - 2{,}1541$
0,25 KCl – 0,75 $CeCl_3$	$a = 0{,}0057T - 2{,}5224$
0,75 RbCl – 0,25 $CeCl_3$	$a = 0{,}0044T - 2{,}4186$
0,50 RbCl – 0,50 $CeCl_3$	$a = 0{,}0056T - 2{,}5841$
0,25 RbCl – 0,75 $CeCl_3$	$a = 0{,}0055T - 2{,}1726$
0,75 CsCl – 0,25 $CeCl_3$	$a = 0{,}0034T - 1{,}1023$
0,50 CsCl – 0,50 $CeCl_3$	$a = 0{,}0039T - 1{,}1740$
0,25 CsCl – 0,75 $CeCl_3$	$a = 0{,}0041T - 1{,}1871$

На рисунке 5.4 в качестве примера приведены концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при 1023 К.

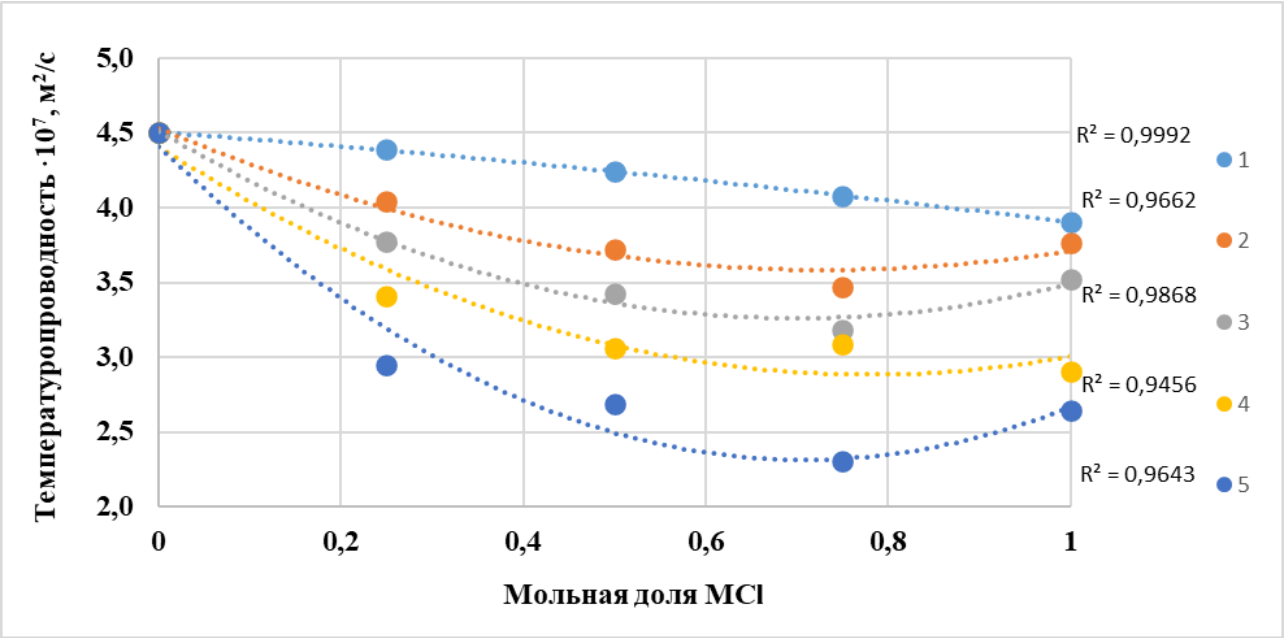


Рисунок 5.4 — Концентрационная зависимость температуропроводности хлоридных систем при температуре 1023 К, где LiCl–$CeCl_3$ (1), NaCl–$CeCl_3$ (2), KCl–$CeCl_3$ (3), RbCl–$CeCl_3$ (4), CsCl–$CeCl_3$ (5)

При переходе от лития к цезию температуропроводность расплавленных смесей уменьшается, при этом отрицательные относительные отклонения от аддитивного значения увеличиваются (таблица 5.6).

Таблица 5.6 — Относительные отклонения от аддитивных значений температуропроводности для систем $CeCl_3$–MCl при температуре 1023 К

Состав	Относительные отклонения, %
0,25LiCl–0,75$CeCl_3$	0,98
0,5LiCl–0,5$CeCl_3$	0,91
0,75LiCl–0.25$CeCl_3$	0,51
0,25NaCl–0,75$CeCl_3$	-6,24
0,5NaCl–0,5$CeCl_3$	-9,78
0,75NaCl–0,25$CeCl_3$	-11,98
0,25KCl–0,75$CeCl_3$	-11,23
0,5KCl–0,5$CeCl_3$	-14,53

Продолжение таблицы 5.6 — Относительные отклонения от аддитивных значений температуропроводности для систем $CeCl_3$–MCl при температуре 1023 К

Состав	Относительные отклонения, %
0,75KCl–0,25$CeCl_3$	-15,64
0,25RbCl–0,75$CeCl_3$	-16,82
0,5RbCl–0,5$CeCl_3$	-17,35
0,75RbCl–0,25$CeCl_3$	-6,56
0,25CsCl–0,75$CeCl_3$	-26,88
0,5CsCl–0,5$CeCl_3$	-24,65
0,75CsCl–0,25$CeCl_3$	-25,87

Наибольшие отклонения наблюдаются у смесей, содержащих хлорид цезия, в то время как отклонения у смесей с хлоридом лития лежат в пределах экспериментальной ошибки измерения теплопроводности.

В качестве примера на рисунках 5.5 и 5.6 приведены температурные зависимости коэффициентов температуропроводности для систем LiCl–$CeCl_3$ и KCl–$CeCl_3$. На рисунке 5.5 отражено изменение состава от индивидуального хлорида лития к трихлориду церия.

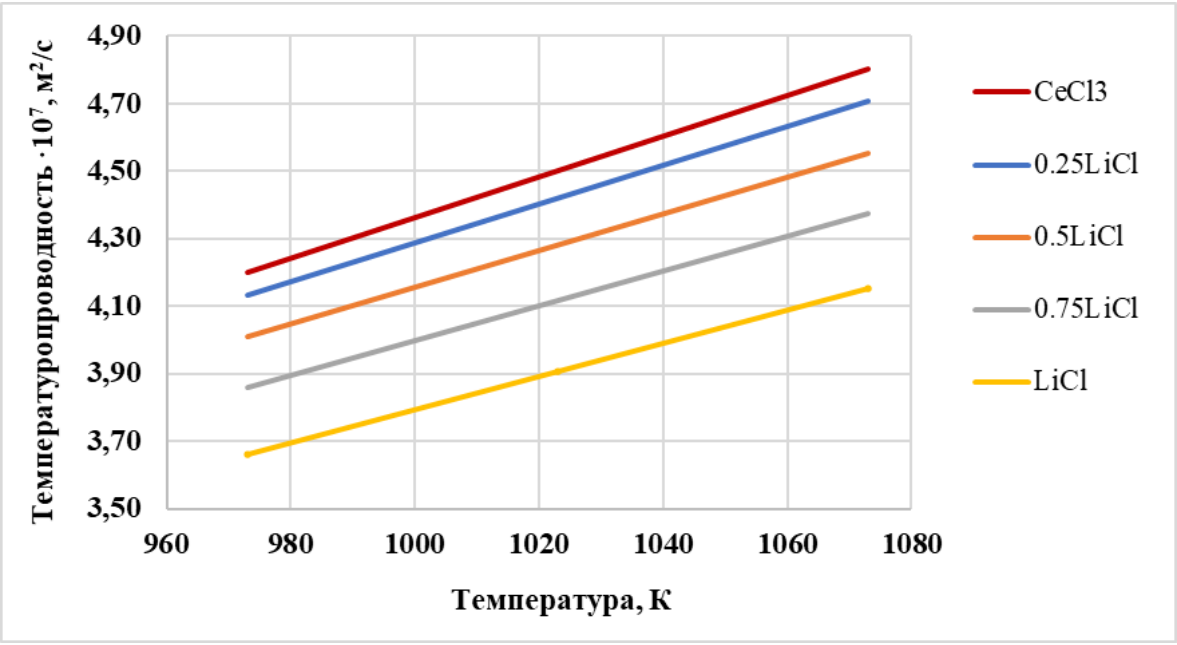


Рисунок 5.5 — Температурная зависимость температуропроводности системы LiCl–$CeCl_3$

Зависимость имеет нетипичный характер, поскольку, несмотря на более низкую теплопроводность трихлорида церия (0,65 Вт/(м·К)) по сравнению с хлоридом лития (0,89 Вт/(м·К)) при 1023 К, его температуропроводность оказывается выше. Это связано с существенно меньшей удельной теплоёмкостью $CeCl_3$, что при сопоставимой плотности приводит к снижению величины $\rho \cdot C_p$ в выражении $a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$.

Кроме того, особенности структуры расплава $CeCl_3$ — в частности, наличие рыхлой сетчатой структуры, характерной для расплавленных галогенидов редкоземельных металлов, — могут способствовать специфическому механизму теплопереноса, при котором более упорядоченная структура обеспечивает эффективное выравнивание температурных градиентов. В то же самое время для систем с другими щелочными металлами зависимость выглядит одинаково и проиллюстрирована на примере $KCl–CeCl_3$ (рисунок 5.6).

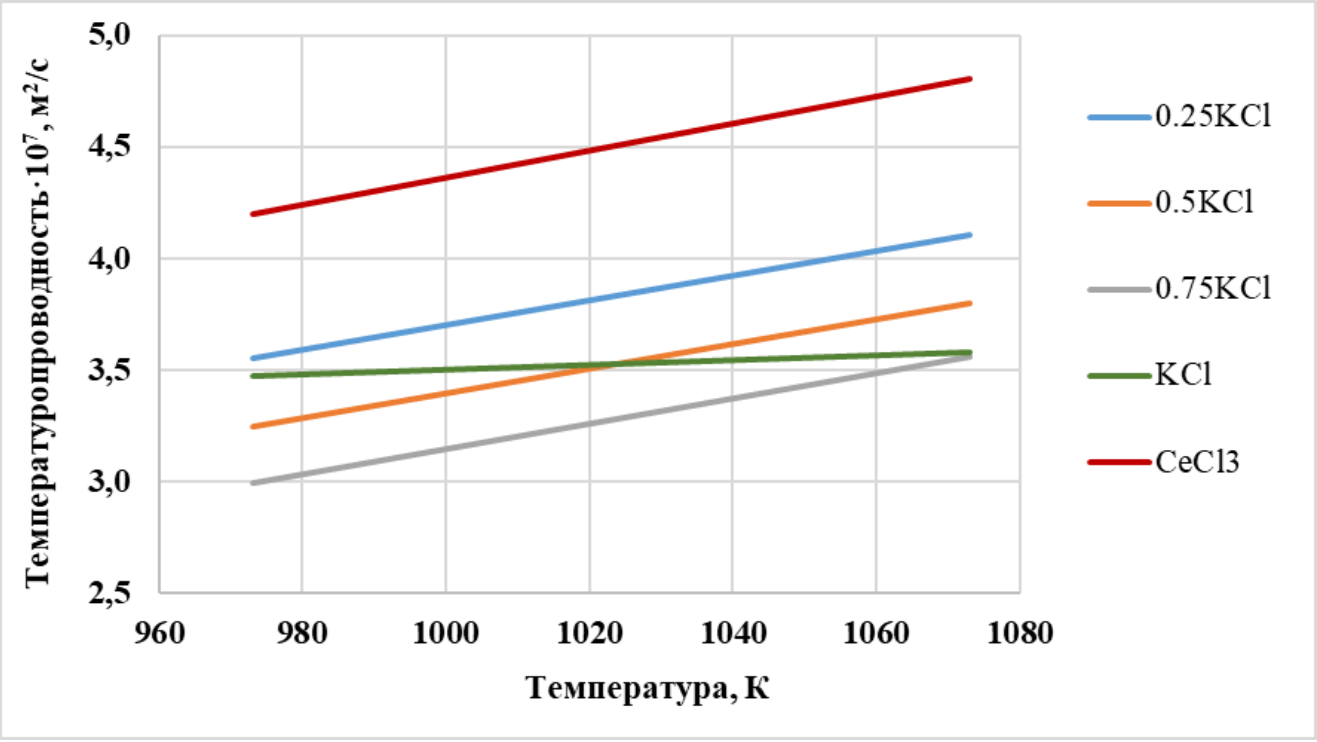


Рисунок 5.6 — Температурная зависимость температуропроводности системы $KCl–CeCl_3$

Во всех исследованных составах наблюдается рост температуропроводности с повышением температуры, что согласуется с общими закономерностями для

ионных расплавов. Абсолютные значения температуропроводности уменьшаются при увеличении доли KCl: наиболее высокие значения характерны для чистого $CeCl_3$, наименьшие — для смеси с составом 0,75KCl. Температуропроводность чистого хлорида калия, по данным измерений, оказывается выше, чем у смеси, содержащей 0,75 мол. дол. KCl и 0,25 мол. дол. $CeCl_3$. При этом наклон температурной зависимости у чистого KCl значительно ниже, чем у смеси, что требует отдельного рассмотрения.

Во-первых, чистый KCl представляет собой ионный расплав с простой структурой, в которой преобладают лёгкие и подвижные ионы K^+ и Cl^-. Это обуславливает его сравнительно высокую температуропроводность. В отличие от него, в смесях с $CeCl_3$ возможны структурные перестройки: ионы Ce^{3+} склонны к образованию устойчивых координационных комплексов ($[CeCl_6]^{3-}$ и др.), что приводит к более выраженной температурной зависимости тепловых свойств системы.

Во-вторых, температуропроводность определяется соотношением между теплопроводностью, плотностью и теплоёмкостью. При введении $CeCl_3$ плотность увеличивается, теплоёмкость расплава снижается, но образование сложных ионных структур и изменение межионного взаимодействия могут компенсировать или даже усилить сопротивление теплопереносу. Это объясняет, почему температуропроводность смеси с 0,75 моль. дол. KCl оказывается ниже, чем у чистого KCl.

Наконец, меньший наклон температурной зависимости температуропроводности в чистом KCl обусловлен отсутствием структурной перестройки с ростом температуры. В смесях, напротив, повышение температуры может вызывать разрушение координационных образований, что повышает подвижность теплопереносчиков и увеличивает температуропроводность.

Таким образом, различия между температуропроводностью чистого KCl и его смеси с $CeCl_3$ связаны не только с составом, но и с особенностями межионных взаимодействий и возможной перестройкой структуры при нагреве. Это

подчёркивает важность учета структурных эффектов при интерпретации тепловых характеристик многокомпонентных расплавов.

5.3 Оценка погрешности расчёта коэффициентов температуропроводности для всех систем

Суммарная относительная систематическая погрешность измерения температуропроводности θ складывается из относительных систематических погрешностей теплопроводности δ_λ, удельной теплоёмкости δ_{Cp} и плотности δ_ρ. Относительная систематическая погрешность теплопроводности рассчитана в данной работе и рассмотрена в разделе 2.3. Погрешность удельной теплоёмкости рассмотрена в разделе 2.4. Погрешность определения плотности хлоридных систем составляет 1-2% и описана в работе [248]. Таким образом, суммарная относительная систематическая погрешность температуропроводности была рассчитана по формуле 5.5 и составила 5,43%

$$\theta = \pm\sqrt{\delta_\lambda^2 + \delta_{Cp}^2 + \delta_\rho^2} = \pm\sqrt{(0{,}703\%)^2 + (5\%)^2 + (2\%)^2} = \pm 5{,}43\% \quad (5.5)$$

5.4 Выводы по главе

1. 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.

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 К и многокомпонентных растворов – от температуры плавления до 1073 К.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of extractive metallurgy / ed. by F. Habashi. — Weinheim: Wiley-VCH, 1997. — 2426 p.

2. Extractive Metallurgy of Titanium Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal / eds by Z. Z. Fang, F. Froes, Y. Zhang. — Amsterdam: Elsevier, 2019. — 436 p.

3. Electrochemical extraction of rare earth metals in molten fluorides: conversion of rare earth oxides into rare earth fluorides using fluoride additives / A. Abbasalizadeh, A. Malfliet, S. Seetharaman et al. // Journal of Sustainable Metallurgy. — 2017. — Vol. 3. — P. 627–637.

4. Смоленский В. В. Получение металлического церия высокой чистоты электролизом расплава LiCl–KCl–$CeCl_3$ / В. В. Смоленский, А. В. Новоселова, А. Л. Бове // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР-2020: труды науч.-практ. конф. с междунар. участием и элементами школы молодых ученых, г. Екатеринбург, 6-9 октября 2020. — Екатеринбург: УрО РАН, 2020. — С. 142–145.

5. Electrochemical study of reduction Ce(III) ions and production of high purity metallic cerium by electrorefining in fused LiCl–KCl eutectic / K. Jiang, Y. Shao, V. Smolenski et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2020. — Vol. 878. — Art. 114691.

6. Каплан Г.Е. Электролиз в металлургии редких металлов / Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. И. Остроушко. — Москва: Металлургиздат, 1963. — 360 с.

7. Баймаков Ю. В. Электролиз расплавленных солей / Ю. В. Баймаков, М. М. Ветюко. — Москва: Металлургия, 1966. — 560 с.

8. Заликман А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, Г. В. Самсонов. — Москва: Металлургия, 1978. — 568 с.

9. Делимарский Ю. К. Ионные расплавы в современной технике / Ю. К. Делимарский. — Москва: Металлургия, 1981. — 112 с.

10. Vignarooban K. Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review / K. Vignarooban, X. Xu, A. Arvay // Applied Energy. — 2015. — Vol. 146. — P. 383–396.

11. Prieto K. Use of molten salts tanks for seasonal thermal energy storage for high penetration of renewable energies in the grid / K. Prieto, P.D. Tagle-Salazar, D. Patino et al // Journal of Energy Storage. — 2024. — Vol. 86. — Art. 111203. — P. 1–8.

12. Tian Y. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications / Y. Tian, C. Y. Zhao // Applied Energy. — 2013. — Vol. 104. — P. 538–553.

13. Halliday C. The potential of molten metal oxide sorbents for carbon capture at high temperature: conceptual design / C. Halliday, T. A. Hatton // Applied Energy. — 2020. — Vol. 280. — Art. 116016.

14. Хохлов В. А. Расплавленные соли как реакционные среды для синтеза наноразмерных порошков функциональных оксидных материалов / В. А. Хохлов, В. Н. Докутович, Н. А. Вьюгин, К. О. Боброва // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. тезисов конф., г. Санкт-Петербург, 09–13 сентября 2019 г. - Санкт-Петербург, 2019. - Т. 2а. - С. 118

15. Кауфман В. Г. Электрические печи с жидкими теплоносителями / В. Г. Кауфман, Л. А. Михайлов, В. М. Пылаев. — Москва: Энергия, 1973. — 103 с.

16. Вознович П. Д. Охлаждение металлургических печей высокотемпературными теплоносителями / П. Д. Вознович. — Москва: Металлургиздат, 1959. — 228 с.

17. Новиков В. М. Проблемы использования жидкосолевых носителей в бланкетных зонах термоядерных реакторов с магнитным полем / В. М. Новиков, В. В. Игнатьев // Магнитная гидродинамика. — 1980. — № 4. — С. 119–124.

18. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives / J. Serp, M. Allibert, O. Beneš et al. // Progress in Nuclear Energy. — 2014. — Vol. 77. — P. 308–319.

19. Chaleff E.S. Radiation heat transfer in the molten salt FLiNaK / E. S. Chaleff, T. Blue, P. Sabharwall // Nuclear Technology. — 2016. — Vol. 196, № 1. — P. 53–60.

20. Liu M. Investigation on corrosion behavior of Ni-based alloys in molten fluoride salt using synchrotron radiation techniques / M. Liu, J. Zheng, Y. Lu // Journal of Nuclear Materials. — 2013. — Vol. 440, № 1–3. — P. 124 – 128.

21. Locatelli G. Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects / G. Locatelli, M. Mancini, N. Todeschini // Energy Policy. -— Vol. 61. — P. 1503–1520.

22. ARC: A compact, high-field, fusion nuclear science facility and demonstration power plant with demountable magnets / B. N. Sorbom, J. Ball, T. R. Palmer et al. // Fusion Engineering and Design. — 2015. — Vol. 100. — P. 378–405

23. Degtyarev A. Molten salt fast reactor with U–Pu fuel cycle / A. Degtyarev, A. Myasnikov, L. Ponomarev // Progress in Nuclear Energy. – 2015. – Vol. 82. – P. 33–36.

24. Блинкин В. Я. Жидкосолевые ядерные реакторы / В. Я. Блинкин, В. М. Новиков. – Москва: Атомиздат, 1978. – 111 с.

25. Фурукава К. Концепция электроядерной установки на расплавленной соли / К. Фурукава, К. Цукада, Я. Накахара // Атомная техника за рубежом. – 1982. – № 7. – С. 35–37.

26. Новиков В. М. Концептуальные и технологические проблемы жидкосолевых ядерных реакторов / В. М. Новиков // Атомная техника за рубежом. — 1983. — № 1. — С. 3-10.

27. Prospects of subcritical molten salt reactor for minor actinides incineration in closed fuel cycle / P. N. Alekseev, A. L. Balanin, V. Yu. Blandinsky et al. // Kerntechnik. — 2015. — Vol. 80, № 4. — P. 389–393.

28. Комаров В. Е. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях / В. Е. Комаров, В. В. Смоленский, В. К. Афоничкин // Расплавы. — 2000. — № 2. — С. 59–65.

29. Ogawa T. Pyrochemical process in advanced nuclear programs – with emphasis on management of long-lived radionuclides / T. Ogawa, M. Igarashi // Advances in Molten salts: from structural aspects to waste processing: proceedings of the European Research Conference on Molten Salts, June 27-July 3, 1998, Porqueerolles Island, France /ed. by M. Gaune-Escard. - New York: Begell House, 1999. — P. 454–463.

30. Actinides recycle by pyrometallurgy in nuclear fuel cycle / T. Inoue, Y. Sakamura, M. Iizuka et al. // ECS Proceedings Volumes. Proceedings of the 13th International Symposium on Molten Salts. — 2002. — Vol. 2002-19, № 1. — P. 553–562.

31. Development of pyropartitioning process to recover minor actinide elements from high level liquid waste / K. Uozumi, Y. Sakamura, K. Kinoshita et al. // Energy Procedia. — 2011. — Vol. 7. — P. 437–443.

32. Venneri F. Accelerator-driven systems and fast reactors in advanced nuclear fuel cycles. A Comparative Study / F. Venneri, C. Bowman. — Paris: OECD, 2002. — 350 p.

33. Kormilitsyn M. V. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. Vi. Generalization of experience on bor-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches "uo2→uo2" "mox→puo2" and "mox→mox" / M. V.Kormilitsyn, A. V. Bychkov, V. Ishunin // Global 2003: atoms for prosperity: updating eisenhowers global vision for nuclear energy**,** New Orleans (USA), 2003, 16–20 november. — New Orleans, 2003. — P. 782–783.

34. Will J.L. Electrorefining of uranium and plutonium — A literature review / J.L. Will, W.E. Miller, J.E. Battles // Journal of Nuclear Materials. – 1992. – Vol. 195. – No. 3. – P. 229–249.

35. Marsden K. C. Evaluation of the electrochemical behavior of $CeCl_3$ in molten LiCl–KCl eutectic utilizing metallic Ce as an anode / K. C. Marsden, B. Pesic // Journal of The Electrochemical Society. — 2011. — Vol. 158, № 6. — F111.

36. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta

Crystallographica Section A: Foundations and Advances. — 1976. — Vol. 32. — P. 751–767.

37. Пономарев Л. И. Обоснование выбора имитаторов фторидов актиноидов для исследования растворимости в топливной соли жидкосолевого реактора / Л. И. Пономарев, М. Б. Серегин, А. А. Михаличенко // Атомная энергия. — 2012. — Т. 112, № 6. — С. 341–346.

38. Kim S. Electrochemical properties of $NdCl_3$ and $CeCl_3$ in molten LiCl–KCl eutectic salt / S. Kim, S.-H. Lee // Applied Sciences. — 2020. — Vol. 10, № 20. — Art. 7252.

39. Misra M. Effect of addition of multi-component lanthanides to LiCl–KCl eutectic on thermal and electrochemical properties / M. Misra, K.S. Raja, A. Jaques // ECS Transactions. — 2010. — Vol. 33, № 7. — P. 351–360.

40. Novoselova A. V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts / A. V. Novoselova, V. V. Smolenskii // Radiochemistry. — 2013. — Vol. 55, № 3. — P. 243–256.

41. Yamamura T. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts / T. Yamamura, M. Mehmood, H. Maekawa, Y. Sato // Chemistry for Sustainable Development. — 2004. — Vol. 12. — P. 105–111.

42. Yoon D., Phongikaroon S. Electrochemical properties and analyses of $CeCl_3$ in LiCl–KCl eutectic salt / D. Yoon, S. Phongikaroon // Journal of The Electrochemical Society. — 2015. — Vol. 162, № 10. — P. E237–E243.

43. Salyulev A. The electrical conductivity of model melts based on LiCl–KCl, used for the processing of spent nuclear fuel / A. Salyulev, A. Potapov, V. Khokhlov // Electrochimica Acta. — 2017. — Vol. 257. — P. 510–515.

44. Gaune-Escard M. Thermochemistry, physico-chemical properties and modeling of the liquid MX-LnX_3 Mixtures (M = alkali, Ln = rare-earth, X = halide) / M. Gaune-Escard // ECS Proceedings Volumes. — 1996. — Vol. 7, № 1. — P. 439–467.

45. Gong W. Thermodynamic assessment of LiCl–$NdCl_3$ and LiCl–$PrCl_3$ quasi-binary systems / W. Gong, M. Gaune-Escard, L. Rycerz // Journal of Alloys and Compounds. — 2005. — Vol. 396, № 1-2. — P. 92–99.

46. Pilarek B. Enthalpies of Mixing in the LaI_3–MI (M = Li, Na, K, Rb, Cs) Binary Systems / B. Pilarek, L. Rycerz, I. Chojnacka, M Gaune-Escard // Journal of Chemical & Engineering Data. — 2015. — Vol. 60, № 9. — P. 2629–2635.

47. Gaune-Escard M. Heat Capacity of K_3LnCl_6 Compounds with Ln = La, Ce, Pr, Nd / M. Gaune-Escard, L. Rycerz // Zeitschrift fur Naturforschung A. — 2014. — Vol. 54, № 3-4. — P. 229–235.

48. Rycerz L. Heat capacity of the Rb_3LnCl_6 compounds with Ln = La, Ce, Pr, Nd / L. Rycerz, M. Gaune-Escard // Zeitschrift fur Naturforschung A. — 2014. — Vol. 54, № 6-7. — P. 397–403.

49. Смирнов М. В. Теплопроводность расплавленных солей / М. В. Смирнов, В. А. Хохлов // Строение ионных расплавов и твердых электролитов / под ред. Ю. К. Делимарского. — Киев: Наукова думка, 1977. — С. 48–66.

50. Цедерберг Н. В. Теплопроводность газов и жидкостей / Н. В. Цедерберг. — Москва; Ленинград: Госэнергоиздат, 1963. — 408 с.

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

52. Elperin T. “Thermal prism” method for measuring thermophysical / T. Elperin, G. Rudin // International Journal of Thermophysics. — 2008. — Vol. 29. — P. 750–763.

53. Thermal conductivity of high temperature fluoride molten salt determined by laser flash technique / X.-H. An, J.-H. Cheng, H.-Q. Yin et al. // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2015. — Vol. 90. — P. 872–877.

54. Parker W. J. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity / W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott // Journal of Applied Physics. — 1961. — Vol. 32, № 9. — P. 1679–1684.

55. Righini F. Pulse method of thermal diffusivity measurements / F. Righini, A. Cezairliyan // High Temperatures – High Pressures. — 1973. — Vol. 5. — P. 481–501.

56. Degiovanni A. Diffusivité et méthode flash / A. Degiovanni // Revue Générale de Thermique. — 1977. — № 185. — P. 420–442.

57. Taylor R. E. Heat-pulse thermal diffusivity measurements / R. E. Taylor // High Temperatures – High Pressures. — 1979. — Vol. 11, № 1. — P. 43–58.

58. Balageas D. L. Thermal diffusivity measurement by pulsed methods / D. L. Balageas // High Temperatures – High Pressures. — 1989. — Vol. 21, № 1. — P. 85–96.

59. Maglić K. The apparatus for thermal diffusivity measurement by the laser pulse method / K. Maglić, R. Taylor // Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods. — Boston: Springer, 1992. — P. 281–314.

60. Sheindlin M. Advances in the use of laser-flash techniques for thermal diffusivity measurement / M. Sheindlin, D. Halton, M. Musella, C. Ronchi // Review of Scientific Instruments. — 1998. — Vol. 69, № 3. — P. 1426–1436.

61. Baba T. Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements / T. Baba, A. Ono // Measurement Science and Technology. — 2001. — Vol. 12, № 12. — P. 2046–2051.

62. Vozar L. Flash method of measuring the thermal diffusivity. A review / L. Vozar, W. Hohenauer // High Temperatures – High Pressures. — 2003/2004. — Vol. 35/36, № 3. — P. 253–264.

63. Turnbull A. G. The thermal conductivity of molten salts. II. Theory and results for pure salts / A. G. Turnbull // Australian Journal of Applied Science. — 1961. — Vol. 12. — P. 324–329.

64. DiGuilio R. M. The thermal conductivity of the molten $NaNO_3$–KNO_3 eutectic between 525 and 590 K / R. M. DiGuilio, A. S. Teja // International Journal of Thermophysics. — 1992. — Vol. 13, № 4. — P. 575–592.

65. Dong S. An improved laser flash method for thermal conductivity measurement of molten salts / S. Dong, M. Zhang, K. Jin, R. Yang // Progress in Natural Science: Materials International. — 2024. — Vol. 34, Is. 2. — P. 345–353.

66. Cape J. A. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity / J. A. Cape, G. W. Lehman // Journal of Applied Physics. — 1963. — Vol. 34, № 7. — P. 1909–1913.

67. The accuracy of laser flash analysis explored by finite element method and numerical fitting / A. Philipp, J. F. Eichinger, R. C. Aydin et al. // Heat and Mass Transfer. — 2020. — Vol. 56. — P. 811–823.

68. Tada Y. Laser flash method for measuring thermal conductivity of liquids—application to low thermal conductivity liquids / Y. Tada, M. Harada, M. Tanigaki, W. Eguchi // Review of Scientific Instruments. — 1978. — Vol. 49, № 9. — P. 1305–1314.

69. Coquard, R. Adaptation of the FLASH method to the measurement of the thermal conductivity of liquids or pasty materials / R. Coquard, B. Panel // International Journal of Thermal Sciences. — 2009. — Vol. 48, № 4. — P. 747–760.

70. Grosu Y. Wettability control for correct thermophysical properties determination of molten salts and their nanofluids / Y. Grosu, L. González-Fernández, U. Nithiyanantham, A. Faik // Energies. — 2019. — Vol. 12, № 19. — Article 3765.

71. Zhao Y. Molten Chloride Thermophysical Properties, Chemical Optimization, and Purification [Electronic resource]: Technical Report / Y. Zhao. - Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 2020. — 82 p. — Access mode: https://docs.nrel.gov/docs/fy21osti/78047.pdf

72. Turnbull A. G. The thermal conductivity of molten salts. I. A transient measurement method / A. G. Turnbull // Australian Journal of Applied Science. — 1961. — Vol. 12, № 1. — P. 30–41.

73. Santini R. Measurement of thermal conductivity of molten salts in the range 100–500 °C / R. Santini, P. Cerisier, J. Pantaloni, L. Tadrist // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 1984. — Vol. 27, № 4. — P. 623–626.

74. Zhang X. Accurate measurements of thermal conductivity and thermal diffusivity of molten carbonates / X. Zhang, H. Wicaksono, S. Fujiwara, S. Fujii // High Temperatures – High Pressures. — 2002. — Vol. 34, № 6. — P. 617–625.

75. McDonald J. Determination of the thermal conductivities of several molten alkali halides by means of a sheathed hot-wire technique / J. McDonald, N. T. Davis // Physics and Chemistry of Liquids. — 1971. — Vol. 2, № 3. — P. 119–134.

76. Hapenciuc C. L. A steady-state hot-wire method for thermal conductivity measurements of fluids / C. L. Hapenciuc, I. Negut, T. Borca-Tasciuc, I. N. Mihailescu // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2019. — Vol. 134. — P. 993–1002.

77. Gustafsson S. E. A non-steady-state method of measuring the thermal conductivity of transparent liquids / S. E. Gustafsson // Zeitschrift für Naturforschung A. — 1967. — Vol. 22, № 7. — P. 1005–1011.

78. Gustafsson S. E. Transient hot-strip probe for measuring thermal properties of insulating solids and liquids / S. E. Gustafsson, E.Karawacki // Review of Scientific Instruments. — 1983. — Vol. 54, № 6. — P. 744–747.

79. Turnbull A. G. The thermal conductivity of molten salts. I. A transient measurement method / A. G. Turnbull // Australian Journal of Applied Science. — 1961. — Vol. 12, № 1. — P. 30–41.

80. Ewing C. T. Radiant transfer of heat in molten inorganic compounds at high temperatures / C. T. Ewing, J. R. Spann, R. R. Miller // Journal of Chemical and Engineering Data. — 1962. — Vol. 7, № 2. — P. 246–250.

81. Шурыгин П. М. Теплопроводность расплавленных солей / П. М. Шурыгин, В. В. Леонов, В. П. Бузовкин // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: тез. докл. V Всесоюз. совещания по физ. химии и электрохимии расплавл. солей, оксидных расплавов и твердых электролитов, г. Свердловск, 5-7 июня 1973 г. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1973. — Ч. 1. — С. 50–52.

82. Быстрай Г. П. Метод тонкой перемычки для определения теплопроводности расплавленных солей / Г. П. Быстрай, В. Н.Десятник // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: тез. докл. V Всесоюз. совещания по физ. химии и электрохимии расплавл. солей, оксидных расплавов и твердых электролитов, г. Свердловск, 5-7 июня 1973 г. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1973. — Ч. 1. — С. 56–57.

83. Теоретические основы теплотехники тепломассообмен: лекции / сост. В.В. Бухмиров. — Иваново, 2008. — 24 с.

84. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей / Л. П. Филиппов. — Москва: Изд-во МГУ, 1970. — 240 с.

85. Егоров Б. Н. Теплопроводность расплавленных солей / Б. Н. Егоров, М. П. Ревякина, Т. М. Фёдоров // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: тез. докл. V Всесоюз. совещания по физ. химии и электрохимии расплавл. солей, оксидных расплавов и твердых электролитов, г. Свердловск, 5-7 июня 1973 г. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1973. — Ч. 1. — С. 56–57.

86. Докутович В. Н. Теплопроводность расплавов $NdCl_3$ – MCl (M = Na, K, Cs) / В. Н. Докутович, Е. С.Филатов, В. А. Хохлов, В. И. Минченко // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XX Российской молодеж. науч. конф., посвящ. 90-летию Урал. гос. унив. им. А. М. Горького, г. Екатеринбург, 20-24 апреля 2010 г. — Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2010 — С. 307-309.

87. Поляков П. В. Исследование теплопроводности расплавов системы KCl–$MgCl_2$ / П. В. Поляков, Э. М. Гильдербрант // Теплофизика высоких температур. — 1974. — Т. 12, № 4. — С. 892–893.

88. Поляков П. В. Исследование теплопроводности расплавов системы KCl–$CaCl_2$ / П. В. Поляков, Э. М. Гильдербрант // Теплофизика высоких температур. 1974. — Т. 12, № 6. — С. 1313–1315.

89. Савинцев П. П. Теплопроводность расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Савинцев Петр Петрович. — Свердловск, 1975. — 19 с.

90. Филатов Е. С. Ионный перенос тепла в солевых расплавах и его изменение при фазовом переходе расплав–кристалл: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Филатов Евгений Сергеевич. — Екатеринбург, 2003. — 335 с.

91. Хохлов В. А. Явления переноса и ионный состав расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Хохлов Владимир Антонович. — Свердловск, 1984. — 495 с.

92. Кодинцева А. О. Теплопроводность расплавленных и кристаллических галогенидов щелочных металлов вблизи температур их фазового превращения: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Кодинцева Анна Олеговна. — Свердловск, 1991. — 103 с.

93. Докутович В. Н. Перенос тепла и энергии звуковых колебаний в расплавленных смесях $NdCl_3$–MCl (M = Li, Na, K, Cs): дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Докутович Василий Николаевич. — Екатеринбург, 2010. — 97 с.

94. Баранов В. Л. Теплофизические свойства кристаллических и расплавленных эвтектических смесей галогенидов щелочных металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Баранов Виталий Львович. — Екатеринбург, 2000. — 93 с.

95. Егоров Б. Н. Исследование теплопроводности карбонатов и смеси карбонатов с окисью магния / Б. Н. Егоров, М. П. Ревякина // Теплофизика высоких температур. — 1970. — Т. 8, № 6. — С. 1292–1302.

96. Dokutovich V. N. Thermal conductivity of composite materials: Alkali carbonate-based melts filled with fine α-Al_2O_3 / V. N. Dokutovich, V. A. Khokhlov, I. D. Zakir’yanova // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2018. — Vol. 119. — P. 365–371.

97. 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.

98. Kodintseva A. O. "Anomalous" thermal conductivity of crystalline alkali halides closes to their melting point / A. O. Kodintseva, E. S. Filatov, V. A. Khokhlov // Zeitschrift für Naturforschung A. — 1993. — Vol. 48, № 4. — P. 595–598.

99. Баранов В. Л. Тепло- и температуропроводность кристаллических и расплавленных эвтектических смесей хлоридов щелочных металлов вблизи их температуры плавления / В. Л. Баранов, В. А. Хохлов, Е. С. Филатов, А. О. Кодинцева // Расплавы. — 1998. — № 4. — С. 52–55.

100. Khokhlov V. Heat capacity and thermal conductivity of molten ternary lithium, sodium, potassium, and zirconium fluorides mixtures / V. Khokhlov, I. Korzun,

V. Dokutovich, E. Filatov // Journal of Nuclear Materials. — 2011. — Vol. 410, № 1–3. — P. 32–38.

101. Bobrova K. Thermophysical properties of several molten mixtures of the LiF–BeF_2–UF_4 system / K. Bobrova, V. N. Dokutovich, P. N. Mushnikov // Russian Metallurgy (Metally). — 2023. — Vol. 2023. — P. 126–135.

102. Егоров Б. Н. Исследование теплопроводности галогенидов / Б. Н. Егоров, М. П. Ревякина // Тепло- и массоперенос / ред. кол.: И. П. Гинзбург и др. — Минск: Наука и техника, 1972. — Т. 7: Переносные свойства веществ. — С. 363.

103. Влияние неоднородности при определении теплопроводности жидкостей методом коаксиальных цилиндров / И. Э. Венераки, В. Г. Лозовик, В. И. Дешко и др. — Деп. в ВИНИТИ 02.02.1976, № 299-76.

104. Теплопроводность расплавленных галогенидов щелочных металлов. I. Хлориды щелочных металлов / П. П. Савинцев, В. А. Хохлов, М. В. Смирнов. — Деп. в ВИНИТИ 14.10.1974, № 2674-74.

105. Solubility of UF_4, ThF_4, and CeF_3 in a LiF–NaF–KF melt / M. B. Seregin, A. P. Parshin, A. Y. Kuznetsov // Radiochemistry. — 2011. — Vol. 53, № 5. — P. 491–493.

106. Phase diagram of the quasibinary system LiF–NaF–KF–CeF_3 / P. N. Mushnikov, O. Yu. Tkacheva, A. S. Kholkina et al. // Atomic Energy. — 2022. — Vol. 131, № 5. — P. 263-267.

107. Lantelme F. Molten salts chemistry: from lab to applications / F. Lantelme, H. Groult. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – 592 c.

108. Пригожин И. Химическая термодинамика: пер. с англ. / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск: Наука, 1966. – 509 с.

109. Paukov I. E. A low-temperature heat capacity study of natural lithium micas / I. E. Paukov, Y. A. Kovalevskaya, I. A. Kiseleva, T. Shuriga // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2010. — Vol. 99, № 2. — P. 709–712.

110. Berezovskii G. A. Heat capacity of polynuclear $Fe(HTrz)_3(B_{10}H_{10})\cdot H_2O$ and trinuclear $Fe_3(PrTrz)_6(ReO_4)_4(H_2O)_{22}$ complexes manifesting $1A_1 \Leftrightarrow 5T_2$ spin transition / G. A. Berezovskii, M. B. Bushuev, D. P. Pishchur, L. G. Lavrenova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2008. — Vol. 93, № 3. — P. 999–1002.

111. How to measure thermoelectric properties reliably / T. R. Wei, M. Guan, J. Yu et al. // Joule. — 2018. — Vol. 2, № 11. — P. 2183–2188.

112. A literature review of heat capacity measurements method / G. Pei, J. Xiang, G. Li et al. //10th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. The Minerals, Metals & Materials Series. — Cham: Springer, 2019. -— P.569 – 577.

113. High-temperature heat capacity and phase transformation kinetics of $NaVO_3$ / G. S. Pei, J. Y. Xiang, X. W. Lv et al. // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 794. — P. 465–472.

114. Leitner J. Application of Neumann-Kopp for the estimation of heat capacity of mixed oxides / J. Leitner, P. Vonka, D. Sedmidubsky, P. Svoboda // Thermochimica Acta. — 2010. — Vol. 497, № 1-2. — P. 7–13.

115. Смирнов М. В. Энтальпии и теплоёмкости расплавленных галогенидов щелочных металлов при постоянном давлении / М. В. Смирнов, В. И. Минченко, В. П Степанов, А. П. Хайменов // Труды Института электрохимии. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1976. —Вып. 23. — С. 6–14.

116. Минченко В. И. Сжимаемость и теплоёмкость расплавленных фторидов щелочных металлов / В. И. Минченко, М. В. Смирнов, В. П. Степанов // Труды Института электрохимии. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1979. – Вып. 27. – С. 9–11.

117. Минченко В. И. Теплоёмкость при постоянном давлении и объёме расплавленных фторидов щелочных металлов / В. И. Минченко, Ю. В. Коновалов, М. В. Смирнов. — Деп. в ВИНИТИ от 17.08.1988, № 6580-В88.

118. Douglas T. B. Measured enthalpy and derived thermodynamic properties of crystalline and liquid potassium chloride, KCl from 273 to 1174 K / T. B. Douglas, A. W. Harmon // Journal of research of the National Bureau of Standards. — 1974. — Vol. 78A, № 4. — P. 515–529.

119. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / редкол.: В. П. Глушко и др. — Москва: Наука, 1982. —Т. 4, кн. 1. — 622 с.

120. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / редкол.: В. П. Глушко и др. — Москва: Наука, 1982. —Т. 4, кн. 2. — 558 с.

121. JANAF Thermochemical Tables RB-168379/ eds. D.R. Stull. —USA: Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, 1965.

122. Корзун И. В. Калориметрические исследования эвтектических смесей LiCl-KCl и LiCl-CsCl / И. В. Корзун, В. И. Минченко, В. А. Хохлов // Расплавы. — 2003. — № 3. — С. 22–26.

123. Смирнов М. В. Теплоёмкость при постоянном давлении и объёме расплавленных бинарных смесей фторидов лития, натрия и калия / М. В. Смирнов, В. И. Минченко, Ю. В. Коновалов. — Деп. в ВИНИТИ 07.12.1988. № 8645-В88.

124. Marchidan D. I. Thermal properties of KCl, CsCl and binary mixture KCl+CsCl. High temperature heat content / D. I. Marchidan, L. Pandele // Revue Roumaine de Chimie. – 1975. – Vol. 20. – P. 299–304

125. Thompson W. T. Drop calorimeters measurements of some chlorides, sulfides and binary melts / W. T. Thompson, S. N. Flengas // Canadian Journal of Chemistry. — 1971. — Vol. 49, № 9. — P. 1550–1563.

126. Gaune-Escard M. Heat capacity of $LaCl_3$, $CeCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$, $GdCl_3$, $DyCl_3$ / M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz // Journal of Alloys and Compounds. — 1996. — Vol. 235, № 2. — P. 176–181.

127. Gaune-Escard M. Phase equilibrium in the $LnCl_3$–MCl mixtures (Ln = Lanthanide; M = Alkali): Thermodynamics and electrical conductivity of the M_3LnCl_6 compounds / M. Gaune-Escard, L. Rycerz // Electrochimica Acta. – 2001. – Vol. 46.

128. Gong W. Thermodynamic assessment of LiCl–$NdCl_3$ and LiCl–$PrCl_3$ quasi-binary systems / W. Gong, M. Gaune-Escard, L. Rycerz // Journal of Alloys and Compounds — 2005. — № 396. — P. 92–99.

129. Rycerz L. Mixing enthalpies of $TbBr_3$–MBr liquid mixtures / L. Rycerz, M. Gaune-Escard // Zeitschrift für Naturforschung A. — 2001. — Vol. 56, № 12. — P. 859–864.

130. Kapała J. Thermodynamic properties of the pseudo-binary CsCl–$LnCl_3$ (Ln = Ce, Pr, Nd) systems / J. Kapała, I. Rutkowska // Calphad. — 2004. — Vol. 28, № 3. — P. 275–279.

131. Papatheodorou G. N. Thermodynamic studies of binary charge unsymmetrical fused salt systems. Cerium(III) chloride–alkali chloride mixtures / G. N. Papatheodorou, O. J. Kleppa // The Journal of Physical Chemistry. — 1974. — Vol. 78, № 2. — P. 178–181.

132. 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.

133. Макарова Л. И. Изучение влияния CsBr на фазовый переход CsCl эманационным методом / Л. И. Макарова, А. С. Алой, Д. Ю. Ступин // Радиохимия. — 1969. — № 11. — С. 116–119.

134. Бухалова Г. А. Диаграмма состояния двойных систем из метафосфатов и хлоридов щелочных металлов / Г. А. Бухалова, И. В. Мардиросова // Журнал неорганической химии. — 1967. — № 12. — С. 2199–2204.

135. Исследование температурной зависимости электрических свойств ионных кристаллов высокочастотным бесконтактным методом / Ф. Р. Вержбицкий, М. М. Василевская, Г. В. Буров и др. // Труды института электрохимии. Уральский научный центр АН СССР. — 1971. — № 17. — С. 7–10.

136. 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.

137. Ashcroft S. J. The thermal decomposition of lanthanide (III) chloride hydrates / S. J. Ashcroft, C. T. Mortimer // Journal of the Less Common Metals. — 1968. — Vol. 14, № 4. — P. 403-406.

138. Vu H. V. The dehydration schemes of rare-earth chlorides / H. V. Vu, J. Sundstrom // Thermochimica Acta. — 1997. — Vol. 307, № 1. — P. 37–43.

139. Абакумова О. Е. Оценка содержания остаточного оксихлорида в безводных хлоридах редкоземельных металлов / О. Е. Абакумова, А. М. Потапов // Современные проблемы науки и образования. — 2009. — № 3-1. — С. 74–75.

140. Абакумова О. Е. Оценка содержания LnOCl (Ln — лантаниды) турбидиметрическим методом / О. Е. Абакумова, А. М. Потапов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XIX Рос. молодёж. науч. конф., посвящ. 175-летию Д. И. Менделеева, Екатеринбург, 27–29 апреля 2009 г. — Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2009. — С. 165–166.

141. Абакумова О. Е. Определение остаточного LnOCl в безводных $LnCl_3$ (Ln — лантаниды) визуальным и фотометрическим методами / О. Е. Абакумова, А. М. Потапов // Международная научно-практическая конференция молодых учёных и студентов, Екатеринбург, 24–29 апреля 2009 г.: сб. докл. — Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2009. — С. 279–281.

142. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sc, Y, La–Lu. Rare earth elements. Part C 4a. System Number 39.8th Ed. — Berlin: Heidelberg; New York: Springer, 1982. — 272 p.

143. Seifert H. J. Melting points of lanthanide trichlorides / H. J. Seifert // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2005. — Vol. 82. — P. 575-580.

144. Seifert H. J. Thermochemical studies on the systems $ACl/CeCl_3$ (A = Na-Cs) / H. J. Seifert, J. Sandrock, G. Thiel // Journal of Thermal Analysis. — 1986. — Vol. 31. — P. 1309-1318.

145. Shujian T. Phase diagram of the ternary system $CeCl_3$–KCl–LiCl / T. Shujian, L. Qingfan, L. Shixiang, Z. Chaogui // Journal of Alloys and Compounds. — 1998. — Vol. 274. — P. 142-147.

146. Magnusson J. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts / J. Magnusson, M. Memmott, T. Munro // Annals of Nuclear Energy. — 2020. — Vol. 146. — Art. 107608.

147. 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.

148. Зигель Р. Теплообмен излучением / Р. Зигель, Дж. Хауэлл — Москва: Мир, 1975. — 934 с.

149. Лыков А. В. Теория теплопроводности / А Лыков. — Москва: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1952. — 392 с.

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

151. Golyshev V. D. High-temperature thermophysical properties of nonscattering semitransparent materials I: Methods and instrumentation for the determination of spectral absorptivity and thermal conductivity of melts / V. D. Golyshev, M. A. Gonik // High Temperatures – High Pressures. — 1992. — Vol. 24, № 4. — P. 367-377.

152. Golyshev V. D. High-temperature thermophysical properties of nonscattering semitransparent materials II: Determination of the thermal conductivity of melts in the presence of radiative-conductive heat transfer / V. D. Golyshev, M. A. Gonik // High Temperatures – High Pressures. — 1992. — Vol. 24, № 6. — P. 669-676.

153. Golyshev V. D. High-temperature thermophysical properties of nonscattering semitransparent materials III: Thermal conductivity of melts / V. D. Golyshev, M. A. Gonik // High Temperatures – High Pressures. — 1992. — Vol. 24, № 6. — P. 677-688.

154. Thermal conductivity measurement using modulated photothermal radiometry for nitrate and chloride molten salts / K. M. Chung, T. Feng, J. Zeng et al. // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2023. — Vol. 217. — Art. 124652.

155. Zhang S. Convective and radiative heat transfer in molten salts / S. Zhang, X. Sun // Nuclear Technology. — 2020. — Vol. 206, № 11. — P. 1721–1739.

156. Abou Dbai M. Radiative heat transfer in FLiBe molten salt participating medium in a vertical heated tube under forced and mixed convection laminar flows / M. Abou Dbai, R. O. Scarlat, M. F. Trujillo // Nuclear Engineering and Design. — 2020. — Vol. 368. — Art. 110775.

157. 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.

158. МИ 2083-90. ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей: Дата введения 01.01.92. — Москва: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991. - 9 с.

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

160. Степанов В. П. Основные вопросы электрохимии расплавленных солей / В. П. Степанов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2012. — 292 с.

161. Howe M. A. A neutron-scattering study of the structure of molten lithium chloride / M. A. Howe, R. L. McGreevy // Philosophical Magazine B. — 1988 — Vol. 58, № 45. — P. 485–495.

162. McGreevy R. L. The structure of molten LiCl / R. L. McGreevy, M. A. Howe // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1989. — Vol. 1, № 49. — P. 9957–9962.

163. Levy H. A.X-ray and neutron diffraction studies of molten alkali halides / H. A. Levy, P. A. Agron, M. A. Bredig, M. D. Danford // Annals of the New York Academy of Sciences. — 1960. — Vol. 79, № 11. — P. 762–780.

164. Levy H. A. Diffraction studies of the structure of molten salts / H. A. Levy, M. D. Danford // Molten Salt Chemistry / ed. by M. Blander. — New York: Interscience, 1964. — P. 109–125.

165. Biggin S. Comments on the structure of molten salts / S. Biggin, J E. Enderby // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1982. — Vol. 15, № 11. — P. L305–L309.

166. Edwards F. G. The structure of molten sodium chloride / F. G. Edwards, J. E. Enderby, R. A. Howe, D. I. Page // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1975. — Vol. 8, No. 21. — P. 3483–3490.

167. Zarzycki J. Étude des sels fondus par diffraction des rayons X aux températures élevées (Suite) II. Structure à l'état liquide des chlorures LiCl, NaCl, KCl, $BaCl_2$ et du fluorure CaF_2. Considérations générales sur la structure des halogénures fondus / J. Zarzycki // Journal de Physique Appliquée. — 1958. — Vol. 19. — P. 13–19.

168. Ohno H. X-ray diffraction analysis of molten NaCl near its melting point / H. Ohno, K. Furukava // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. — 1981. — Vol. 77, № 8. — P. 1981–1985.

169. Enderby J. E. The structure of molten salts / J. E. Enderby // Molten Salt Chemistry / ed. by G. Mamantov, R. Marassi. — Dordrecht: Springer, 1987. — P. 1–15.

170. Derrien J. Y. Analyse structurale des liquides ioniques KCl et CsCl par diffraction de neutrons / J. Y. Derrien, J. Dupuy // Journal de Physique. — 1975. — Vol. 36, № 2. — P. 191–198.

171. Mitchell E. W. J. The ion pair distribution functions in molten rubidium chloride / E. W. J. Mitchell, P. F. J. Poncet, R. J. Stewart // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. — 1976. — Vol. 34, № 5. — P. 721–732.

172. Антонов Б. Д. Рентгенографическое исследование структуры расплавленных галогенидов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Антонов Борис Дмитриевич. – Свердловск, 1978. – 95 с.

173. The structure of molten CsCl / J. Locke, S. Messoloras, R. J. Stewart et al. // Philosophical Magazine Part B. — 1985. — Vol. 51, № 3. — P. 301–315.

174. First-principles molecular dynamics modeling of the LiCl–KCl molten salt system / A. Bengtson, H. O. Nam, S. Saha et al. // Computational Materials Science. — 2014. — Vol. 83. — P. 362–370.

175. Caccamo C. Molten alkali-halide mixtures: a molecular-dynamics study of Li/KCl mixtures / C. Caccamo, M. Dixon // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1980. — Vol. 13 № 10. — P. 1887.

176. Machine-learning-driven simulations on microstructure, thermodynamic properties, and transport properties of LiCl-KCl-LiF molten salt / S.-M. Qi, T. Bo, L. Zhang et al. // Artificial Intelligence Chemistry. — 2023. — Vol. 2, No 1. — Art. 100027.

177. Смирнов М. В. Структура расплавленных солей. I. Галогениды щелочных металлов / М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов // Электрохимия. — 1966. — Т. 2. № 11. — С. 1240–1248.

178. Чеботин В. К. Октаэдрическая автокомплексная модель строения расплавленных солей / В. К. Чеботин, С. Я. Баянкин // Электрохимия. — 1980. — Т. 16, № 4. — С. 507–511.

179. Баянкин С. Я. Энергия связи расплавленных галогенидов щелочных металлов согласно октаэдрической автокомплексной модели / С. Я. Баянкин, В. Н. Чеботин // Электрохимия. — 1980. — Т. 16, № 4. — С. 512–520.

180. Хайменов А. П. Структура расплавленных галогенидов щелочных металлов / А. П. Хайменов, М. В. Смирнов // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. — Свердловск, 1966. — Вып. 9. — С. 3–7.

181. Смирнов М. В. Плотность и молярный объем расплавов в системе KCl–$CeCl_3$ / М. В. Смирнов, В. Лбов // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. — Свердловск, 1966. — Вып. 9. — С. 37–39.

182. Смирнов М. В. Плотность и мольный объем расплавов в системе LiCl–CsCl / М. В. Смирнов, В. П. Степанов, В. А.Хохлов // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. — Свердловск, 1966. — Вып. 9. — С. 9–13.

183. Смирнов М. В. Электропроводность и числа переноса в расплавленных смесях LiCl–CsCl / М. В. Смирнов, В. А. Хохлов, Т. А. Пузанова // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. — Свердловск, 1966. — Вып. 9. — С. 21–27.

184. Смирнов М. В. Энтальпии и теплоемкость при постоянном давлении расплавленных галогенидов щелочных металлов / М. В.Смирнов, В. И. Минченко, В. П. Степанов // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. — Свердловск, 1976. — Вып. 6. — С. 6–14.

185. Смирнов М. В. Ионная структура и физико-химические свойства галогенидных расплавов / М. В. Смирнов, В. П. Степанов, В. А. Хохлов // Расплавы. — 1987. — Т. 1, Вып. 1. — С. 64–73.

186. Хайменов А. П. Энтропии плавления и смешения ионных систем типа галогенидов щелочных металлов / А. П. Хайменов, М. В. Смирнов // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. — Свердловск, 1967. — Вып. 10. — С. 3–10.

187. Глесстон С. Теория абсолютных скоростей реакций. Кинетика химических реакций, вязкость, диффузия и электрохимические явления: пер. с англ. / С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг; под ред. А. А. Балдина, Н. Д. Соколова. — Москва: Гос. изд-во иностр. лит., 1948. — 584 с.

188. Минченко В. И. Общие закономерности изменения сжимаемости расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей / В. И. Минченко, М. В. Смирнов // Расплавы. — 1994. — № 1. — С. 39–47.

189. Степанов В. П. Поверхностное натяжение расплавленных бинарных смесей хлорида лантана с хлоридами щелочных металлов / В. П. Степанов, М. В. Смирнов // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. — Свердловск, 1979. — Вып. 28. — С. 21–25.

190. Кочедыков В. А. Поляризуемость ионов расплавленных хлоридов щелочных металлов и их смесей / В. А. Кочедыков, В. А. Хохлов // Расплавы. — 1994. — № 5. — С. 38–43.

191. Смирнов М. В. Мольный объем бинарных расплавленных смесей фторидов щелочных металлов / М. В. Смирнов, В. П. Степанов // Расплавы. — 1988. — Т. 2, Вып. 5. — С. 54–58.

192. Смирнов М. В. Числа переноса и подвижности ионов щелочных металлов в расплавленных бинарных смесях их хлоридов / М. В. Смирнов, В. А. Хохлов, К. А. Александров // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. — Свердловск, 1977. — Вып. 25. — С. 8–14.

193. Papatheodorou G. N. Raman spectroscopic studies of yttrium (III) chloride–alkali metal chloride melts and of Cs_2NaYCl_6 and YCl_3 solid compounds / G. N. Papatheodorou // Journal of Chemical Physics. — 1977. — Vol. 66, № 7. — P. 2893–2900.

194. Vibrational modes and structure of rare earth halide–alkali halide binary melts YBr_3–ABr (A = Li, K, Cs) and YF_3–KF / V. Dracopoulos, B. Gilbert, B. Børresen et al. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. — 1997. — Vol. 93, № 17. — P. 3081–3088.

195. Photiadis G. M. Vibrational modes and structures of lanthanide halide–alkali halide binary melts $LnBr_3$–KBr (Ln=La, Nd, Gd) and $NdCl_3$–ACl (A=Li, Na, K, Cs) / G. M. Photiadis, B. Brresen, G. N. Papatheodorou // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. — 1998. — Vol. 94, № 17. — P. 2605–2613.

196. Dracopoulos V. Vibrational modes and structure of lanthanide fluoride–potassium fluoride binary melts LnF_3–KF (Ln=La, Ce, Nd, Sm, Dy, Yb) / V. Dracopoulos, B. Gilbert, G. N. Papatheodorou // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. — 1998. — Vol. 94, № 17. — P. 2601–2604.

197. Chrissanthopoulos A. Probing the structure of $GdCl_3$–KCl melt mixtures by electronic absorption spectroscopy of the hypersensitive f←f transitions of Ho^{3+} and by Raman spectroscopy / A. Chrissanthopoulos, G. N. Papatheodorou // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2000. — Vol. 2, № 16. — P. 3709–3714.

198. Papatheodorou G. N. Light Scattering from Molten Salts: Structure and Dynamics / G. N. Papatheodorou, S. N. Yannopoulos // Molten Salts: from Fundamentals to Applications / ed. by M. Gaune-Escard. — Dordrecht: Springer, 2002. — P. 47–106.

199. Zissi G. D. Composition and temperature induced changes on the structure of molten $ScCl_3$–CsCl mixtures / G. D. Zissi, G. N.Papatheodorou // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2004. — Vol. 6. — P. 4480–4489.

200. Chrissanthopoulos A. The Structure of Molten Rare-earth Iodide-Alkali Iodide / A. Chrissanthopoulos, G. D. Zissi, G. N. Papatheodorou // Zeitschrift für Naturforschung A. — 2005. — Vol. 60, № 10. — P. 739–748.

201. Zissi G. D. Vibrational modes and structure of the $LaCl_3$-CsCl melts / G. D. Zissi, A. Chrissanthopoulos, G. N. Papatheodorou // Vibrational Spectroscopy. — 2006. — Vol. 40, № 1. — P. 110–117.

202. Rollet A.-L. High temperature NMR study of the local structure of molten LaF_3–AF (A = Li, Na, K and Rb) mixtures / A.-L. Rollet, S. Godier, C. Bessada // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2008. — Vol. 10, № 22.— P. 3222–3228.

203. Zakiryanov D. O. The FLiNaK–CeF_3 molten mixture: A comprehensive structure examination by means of ab initio molecular dynamics / D. O. Zakiryanov // Journal of Molecular Liquids. — 2022. — Vol. 360. — Art. 119400.

204. Okomoto Y. X-Ray Diffraction Analysis of Molten Trivalent Halides / Y. Okomoto, H. Hayashi, T. Ogawa // Japanese Journal of Applied Physics. — 1999. — Vol. 38, № S1. — P. 156–159.

205. Okamoto Y. Structure and Dynamic Properties of Molten Lanthanum Tribromide / Y. Okamoto, T. Ogawa // Zeitschrift für Naturforschung A. — 1999. — Vol. 54, № 2. — P. 91–94.

206. Pavlatou E. E. The interpretation of vibrational spectra of ionic / E. A. Pavlatou, P. A. Madden, M. Wilson // Journal of Chemical Physics. — 1997. — Vol. 107, № 24. — P. 10446–10457.

207. Structure of molten MCl_3 systems from a polarizable ion simulation model / F. Hutchinson, A. J. Rowley, M. K.Walters et al. // Journal of Chemical Physics. — 1999. — Vol. 11, № 5. — P. 2028–2037.

208. The structure of molten $DyCl_3$ and $DyNa_3Cl_6$ simulated with polarizable-and rigid-ion models / R. Tayaki, F. Hutchinson, P. A. Madden et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1999. — Vol. 11, № 3. — P. 645–658.

209. Hutchinson F. A unified description of MCl_3 systems with a polarizable ion simulation model / F. Hutchinson, M. Wilson, P. A. Madden // Molecular Physics. — 2001. — Vol. 99, № 10. — P. 811–824.

210. Madden P. A. Raman spectra of ionic liquids: Interpretation via computer simulation / P. A. Madden, M. Wilson, F. C. Hutchinson // Journal of Chemical Physics. — 2004. — Vol. 120, № 14. — P. 6609–6620.

211. 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.

212. 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.

213. Shannon’s Crystal Radii Database [Electronic resource]. - Access mode: http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php

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

215. 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.

216. Николаева Е. В. Электропроводность расплавов FLiNaK и FLiNaK–CeF_3 / Е. В. Николаева, А. Л. Бове, И. Д. Закирьянова // Расплавы. — 2023. — № 6. — С. 553–562.

217. Khokhlov V. A. Physicochemical diagnostics and structure of molten salt electrolytes / V. A. Khokhlov // Proceedings of 6th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, Shanghai, China, Oct. 08-13, 2001. — Shanghai: Shanghai University Press, 2001. — С. 194–199.

218. Потапов А. М. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов: дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Потапов Алексей Михайлович. — Екатеринбург, 2009— 467 с.

219. 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.

220. Изменение температуры и концентрации изобарной и изохорной теплоемкости некоторых галогенидных расплавов / В. Минченко, Е. Филатов, В. Хохлов и др. // Расплавы. — 1999. — № 6. — С. 22–30.

221. Chase M. W. Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th ed. / M. W. Chase Jr. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1998. — № 9 — 61 p.

222. Rycerz L. Thermodynamics of $SmCl_3$ and $TmCl_3$: Experimental Enthalpy of Fusion and Heat Capacity. Estimation of Thermodynamic Functions up to 1300 K. / L. Rycerz, M. Gaune-Escard // Zeitschrift für Naturforschung A. — 2002. — Vol. 57, № 9-10. — P. 79–84.

223. Rycerz L. Enthalpies of Phase Transitions and Heat Capacity of TbCl3 and Compounds Formed in $TbCl_3$–MCl Systems (M=K, Rb, Cs) / L. Rycerz, M. Gaune-Escard // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2002. — Vol. 68, № 3. — P. 973–981.

224. Cape J. A. Transient thermal diffusivity technique for refractory solid / J. A. Cape, G. W. Lebman, M. M. Nakata // Journal of Applied Physics. — 1963. — Vol. 34, № 12. — P. 3550–3555.

225. Odawara A. Measurement of the thermal diffusivity of HTS (a mixture of molten $NaNO_3$–KNO_3–$NaNO_2$; 7–44–49 mole %) by optical interferometry / A. Odawara, A. Okada, K. Kawamura // Journal of Chemical and Engineering Data. — 1977. — Vol. 22, № 2. — P. 222–225.

226. Otter C. Thermal diffusivity measurement of liquid material at high temperature with the “laser flash” method / C. Otter, J. Vandevelde // Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires. — 1981. — Vol. 19, № 1. — P. 41–53.

227. Kato Y. Thermal diffusivity measurement of molten salts by use of a simple ceramic cell / Y. Kato, K. Furukawa, N. Araki, K. Kobayasi // High Temperatures – High Pressures. — 1983. — Vol. 15, № 2. — P. 191–198.

228. Филатов Е. С. Теплофизические свойства расплавленных смесей хлоридов лития и цезия / Е. С. Филатов, В. А. Хохлов, Г. В. Нечкин. — Свердловск, 1985. — 10 с. — Деп. в ВИНИТИ 31.10.1985, № 7005-84.

229. Филатов Е. С. Тепло- и температуропроводность расплавленных фторидов щелочных металлов / Е. С. Филатов, М. В. Смирнов, В. А. Хохлов. — Свердловск, 1984. — 22 с. — Деп. в ВИНИТИ 16.03.1984, № 1461-84.

230. Филатов Е. С. Тепло- и температуропроводность расплавленных смесей фторидов лития и натрия / Е. С. Филатов, М. В.Смирнов. — Свердловск, 1984. — 11 с. — Деп. в ВИНИТИ 24.09.1984, № 6346-84.

231. Nakazawa N. Experimental determination of the thermal diffusivity of molten alkali halides by the forced Rayleigh-scattering method / N. Nakazawa, Y. Nagasaka, A. Nagashima // International Journal of Thermophysics. — 1992. — Vol. 13, № 5. — P. 753–762.

232. Thermal conductivity of FLiNaK in a molten state / A. Rudenko, A. Redkin, E. Il'ina et al. // Materials. — 2022. — Vol. 15, № 16. — Art. 5603.

233. Cohen S. I. A summary of density measurements on molten fluoride mixtures and a correlation for predicting densities of fluoride mixtures / S. I. Cohen, T. N. Jones. — Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1954. — 38 p.

234. Mellors G. W. The density and surface tension of molten fluorides / G. W. Mellors, S. Senderoff // Electrochemistry: Proceedings of the First Australian Conference on Held in Sydney, 13–15th February and Hobart, 18–20th February 1963. — Sydney: Pergamon Press, 1965. — P. 578-598.

235. Janz G. J., Tomkins R. Physical properties data compilations relevant to energy storage. IV. Molten salts: Data on additional single and multi-component salt systems / G. J. Janz, R. Tomkins. — Washington: National Bureau of Standards, 1981. — 861 p.

236. Density and viscosity of the (LiF-NaF-KF)eut-KBF4-B2O3 melts / M. Chrenkova, V. Danek, A. Silný et al. // Journal of Molecular Liquids. — 2003. — Vol. 102, № 1–3. — P. 213–226.

237. Density and Viscosity of the (LiF + NaF + KF)eut (1) + K2TaF7 (2) + Ta2O5 (3) Melts / J. Cibulková, M. Chrenková, R. Vasiljev et al. // Journal of Chemical and Engineering Data. — 2006. — Vol. 51, № 3. — P. 984–987.

238. Williams D. F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR). ORNL/TM-2006/12 / D. F. Williams, L. M. Toth, K. T. Clarno. — Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 2006. — 69 p.

239. Salanne M. Heat-transport properties of molten fluorides: Determination from first-principles / M. Salanne, C. Simon, P. Turq, P. A. Madden // Journal of Fluorine Chemistry. — 2009. — Vol. 130, № 1. —P. 38–44.

240. A Device for Measuring the Density and Liquidus Temperature of Molten Fluorides for Heat Transfer and Storage / J.-H. Cheng, P. Zhang, X.-H. An et al. // Chinese Physics Letters. — 2013. — Vol. 30, № 12. — P. 126501/1–126501/4.

241. Barborík P. Physicochemical properties of the system (LiF + NaF + KF(eut.) + $Na_7Zr_6F_{31}$): Phase equilibria, density and volume properties, viscosity and surface

tension / P. Barborík, Z. Vaskova, M. Boca, J. Priščák // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 2014. — Vol. 76. — P. 145–151.

242. An X.-H. Determination of thermal physical properties of alkali fluoride/carbonate eutectic molten salt / X.-H. An, J.-H. Cheng, T. Su, P. Zhang // AIP Conference Proceedings. — 2017. — Vol. 1850, № 1. — P. 070001.

243. Chapdelaine L. J. Experimental and computational study of static solidification of molten fluoride salts for reactor coolant application: thesis. — Madison : University of Wisconsin–Madison, 2017. — 133 p.

244. Rose M. A. Thermophysical property measurements: Improved density, viscosity and thermal diffusivity methods / M. A. Rose, E. Wu, M. A. Williamson. — Argonne, IL : Argonne National Lab. (ANL), 2020.

245. Density and thermal conductivity of some molten mixtures in FLiNaK–NdF_3 system / A. Rudenko, A. Redkin, A.Khudorozhkova et al. // International Journal of Thermophysics. — 2024. — Vol. 45. — Art. 135.

246. Zakiryanov D. The physicochemical properties of the CeF_3–FLiNaK molten mixture: an in silico study / D. Zakiryanov // Molecular Simulation. — 2023. — Vol. 49. — P. 845–854.

247. Galashev A. Computational study of the physical properties of a high temperature molten salt mixture of FLiNaK and CeF_3 / A. Galashev // Applied Sciences. — 2023. — Vol. 13. — Art. 1085.

248. Potapov A. M. Approximate evaluation of the density of molten mixtures of rare earth and alkali metal chlorides / A. M. Potapov // Rasplavy. — 2001. — Vol. 5. — P. 25–32.