

УДК 536.41:546.161'311

Плотность и тепловое расширение расплава FLiNaK*

Р.А. Хайрулин, Р.Н. Абдуллаев, С.В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: kra@itp.nsc.ru

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения измерена плотность жидкой смеси фторидов лития, натрия и калия эвтектического состава (FLiNaK) в интервале температур от ликвидуса до 1010 К. На основании экспериментальных данных предложено уравнение зависимости плотности от температуры. Проведено сравнение полученных результатов по термическим свойствам расплава FLiNaK с литературными данными. С использованием приближения идеального раствора рассчитана температурная зависимость плотности FLiNaK в твердом состоянии и оценен скачок плотности при плавлении.

Ключевые слова: гамма-метод, плотность, тепловое расширение, расплав FLiNaK.

Введение

Расплавленная смесь фторидов лития, натрия и калия эвтектического состава (FLiNaK) рассматривается как теплоноситель в ряде проектов так называемых жидко-солевых ядерных реакторов [1–3]. Согласно литературным данным, эвтектическая смесь содержит 46,5 мол. % LiF, 11,5 мол. % NaF, 42,0 мол. % KF и плавится при температуре 727 К [1].

Надежные данные по плотности и тепловому расширению расплава FLiNaK необходимы для теплогидравлических расчетов при вынужденной и особенно естественной конвекции теплоносителя в охлаждающем контуре реактора (например, в аварийных ситуациях, связанных с остановкой циркуляционных насосов) [4]. Измерения плотности расплава FLiNaK ранее были проведены в ряде работ [5–9]. Во всех этих исследованиях использовались различные варианты метода Архимеда. Полученные в [5–9] линейные зависимости плотности от температуры $\rho_m(T) = A - B(T - T_0)$ (где ρ_m — плотность расплава, кг/м³, T — температура, К) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Разброс литературных данных по плотности расплава FLiNaK в районе 900–1000 К превышает 2 %. Расхождение рассчитанных по зависимостям $\rho_m(T)$ объемных коэффициентов теплового расширения (ОКТР) $\beta_m = -(\partial\rho_m/\partial T)/\rho_m$ достигает 16 % [5, 9].

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН № 121031800219-2.

Таблица 1

Литературные данные по плотности жидкой смеси фторидов лития, натрия и калия эвтектического состава (46,5 мол. % LiF – 11,5 мол. % NaF – 42,0 мол. % KF)

Источник	Уравнение зависимости плотности от температуры	Погрешность плотности	Исследованный интервал температур, К
[5]	$\rho_m(T) = 2530 - 0,73 (T - 273,15)$	$\pm 5 \%$	770 – 1200
[6, 7]	$\rho_m(T) = 2579,3 - 0,624 T$	$\pm 2 \%$	940 – 1170
[8]	$\rho_m(T) = 2450 - 0,653 (T - 273,15)$	не указана	750 – 910
[9]	$\rho_m(T) = 2440 - 0,62 (T - 273,15)$	$\pm 10 \text{ кг/м}^3$	770 – 1020

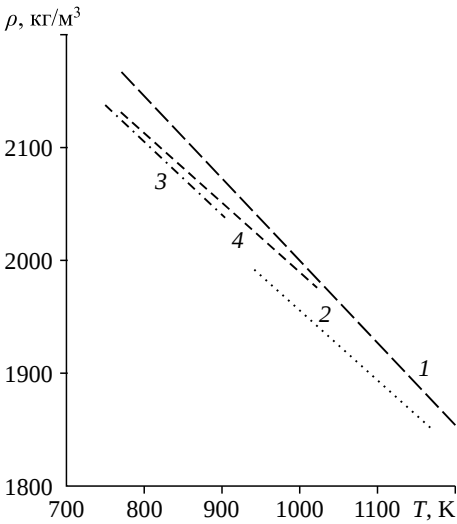


Рис. 1. Температурная зависимость плотности расплава FLiNaK (литературные данные).

1 — [5], 2 — [6, 7], 3 — [8], 4 — [9].

Исходя из вышеизложенного, основной целью настоящей работы являлось получение надежных данных по термическим свойствам смеси фторидов лития, натрия и калия эвтектического состава в жидком состоянии.

Методика и экспериментальная техника

Термические свойства расплава FLiNaK измерялись методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения (гамма-методом). Экспериментальная установка и методика измерений подробно описаны в [10, 11]. В качестве источника гамма-квантов (энергия 662 кэВ) использовалась ампула с изотопом цезий-137 активностью около 180 ГБк. Измерительная ячейка для образца изготавливалась из сплава НП2 [12], устойчивого к воздействию расплавленных фторидов щелочных металлов как минимум до температур ~1100 К [13]. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 60 мм, внутренним диаметром 40 мм и крышки с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары (тип К). Детали ячейки перед использованием отжигались в вакууме ~10⁻⁴ мм рт. ст. при температуре ~1300 К. Градуировка термопары проверялась по точкам кристаллизации чистых олова, свинца, алюминия и магния. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3 – 1,0 К.

В качестве исходных реактивов для приготовления образца использовались фторид лития квалификации ОСЧ (особо чистый, чистота 99,9 мас. %), фторид натрия квалификации ЧДА (чистый для анализа, чистота не менее 99 мас. %) и дигидрат фторида калия (KF·2H₂O) также квалификации ЧДА (чистота не менее 99,5 мас. %). Для удаления влаги и летучих примесей исходные реактивы подвергались сушке под вакуумом при температурах 600 – 650 К. Приготовление смеси солей и заполнение измерительной ячейки производились в перчаточном боксе с высокочистым аргонem (99,992 об. %), оснащенном аппаратом электрической дуговой сварки и электронными аналитическими весами. Массы навесок LiF, NaF и KF, необходимые для расчета состава смеси, измерялись с погрешностью 2 – 3 мг. Соли загружались в измерительную ячейку, после чего крышка герметично приваривалась к тиглю. Фактическое содержание фторидов лития, натрия и калия

в образце составило $(46,50 \pm 0,02)$ мол. %, $(11,51 \pm 0,02)$ мол. % и $(41,99 \pm 0,02)$ мол. % соответственно.

Перед экспериментами ячейка устанавливалась в печь гамма-плотномера, печь герметизировалась, вакуумировалась и заполнялась аргоном до давления 0,1 МПа. Образец после плавления выдерживался длительное время с целью его гомогенизации. Однородность расплава контролировалась его сканированием, т.е. измерением коэффициента ослабления пучка гамма-излучения в образце на различных высотах. Далее в ходе нагревов и охлаждений определялась температурная зависимость плотности жидкой смеси. Скорость нагревов–охлаждений составляла 2–3 К/мин.

Плотность расплава ρ_m рассчитывалась по абсолютному варианту гамма-метода [10]:

$$\rho_m(T) = \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\mu l_{293} [1 + \bar{\alpha}(T)(T - 293)]}.$$

Здесь $J_0(T)$, $J(T)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно, T — температура, l_{293} — длина ослабления излучения при 293 К (внутренний диаметр тигля с поправкой на диаметр пучка излучения), $\bar{\alpha}(T)$ — средний линейный коэффициент теплового расширения материала тигля (НП2), μ — массовый коэффициент ослабления излучения для смеси, который рассчитывается по правилу аддитивности через массовые концентрации и массовые коэффициенты ослабления излучения для лития, натрия, калия и фтора. При расчетах использовались экспериментальные значения μ для Li, Na, K и F, определенные нами ранее [14–17]. Данные по тепловому расширению сплава НП2 были взяты из работы [18]. Следует отметить, что в [18] исследовался образец, вырезанный из того же слитка, из которого были изготовлены детали измерительной ячейки для наших экспериментов.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены первичные экспериментальные данные по плотности FLiNaK в жидком состоянии. Измерения проводились в интервале температур от точки ликвидуса до ~1010 К. Температура ликвидуса определялась при охлаждении расплава по тепловому эффекту и резкому изменению интенсивности проходящего через образец гамма-излучения, сопровождающими появлением твердой фазы. Кристаллизация расплава начиналась после небольшого (2–4 К) переохлаждения. Максимальная температура саморазогрева образца после начала кристаллизации была принята нами за температуру

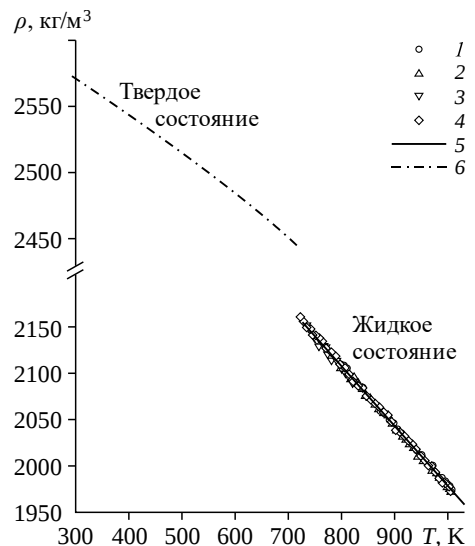


Рис. 2. Температурная зависимость плотности FLiNaK в твердом и жидком состояниях.

Точки — экспериментальные данные: 1 — опыт 1, охлаждение 1; 2 — опыт 1, нагрев; 3 — опыт 1, охлаждение 2; 4 — опыт 2, охлаждение; линия 5 — уравнение (1) для расплава; линия 6 — уравнение (2) для твердой смеси.

Таблица 2
Результаты измерений термических свойств расплава FLiNaK
при температуре ликвидуса

Эксперимент	$\rho_m(T_L)$, кг/м ³	$\beta_m(T_L)$, 10 ⁻⁵ ·К ⁻¹
Опыт 1, охлаждение 1	2155,2 ± 1,7	29,7 ± 0,3
Опыт 1, нагрев	2154,8 ± 1,3	30,2 ± 0,4
Опыт 1, охлаждение 2	2156,6 ± 0,9	30,2 ± 0,2
Опыт 2, охлаждение	2153,7 ± 1,5	30,8 ± 1,0
Средневзвешенное значение	2155 ± 8	30,1 ± 0,6

Примечание. Для измеренных величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных — общая. Доверительная вероятность 95 %.
 $\beta_m = -(\partial\rho_m/\partial T)/\rho_m$ — объемный коэффициент теплового расширения расплава.

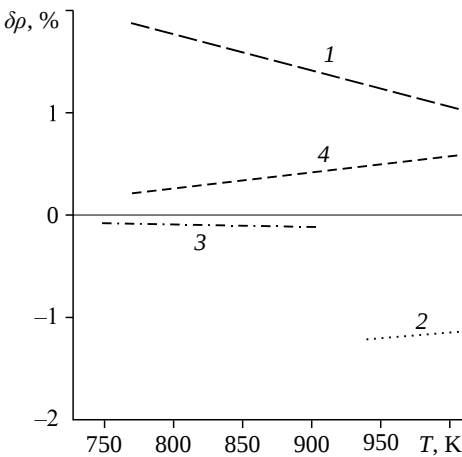
ликвидуса $T_L = (726,7 \pm 1,5)$ К. Измеренная величина T_L совпадает с температурой плавления FLiNaK, приведенной в [1], в пределах погрешности измерения.

В табл. 2 приведены результаты обработки первичных данных, полученных в опытах с расплавом. С использованием средневзвешенных значений плотности и объемного коэффициента теплового расширения по методике работы [10] было построено уравнение зависимости плотности расплава FLiNaK ρ_m (кг/м³) от температуры:

$$\rho_m(T) = 2155 - 0,6487 (T - 726,7). \tag{1}$$

Ошибка расчета плотности по уравнению (1), согласно оценкам, не превышает 0,4 % в интервале температур от ликвидуса до 1010 К. Общая погрешность объемного коэффициента теплового расширения, включающая доверительные границы неучтенных систематических ошибок, составляет 2 %.

На рис. 3 представлены относительные отклонения литературных данных по плотности расплава FLiNaK от зависимости (1). Результаты [5–9] и настоящей работы по плотности согласуются между собой в пределах оцениваемых погрешностей, однако наблюдаются большие расхождения в значениях β_m . Следует отметить, что в гамма-методе, в отличие от метода Архимеда, для нахождения коэффициентов теплового расширения не требуются данные по плотности образца [10]. Это дает возможность исключить влияние ряда систематических погрешностей на точность определения ОКТР. По мнению авторов, полученные в настоящей работе результаты по тепловому расширению расплава FLiNaK на данный момент являются одними из наиболее достоверных и их можно рекомендовать для научного и практического использования.



и их можно рекомендовать для научного и практического использования.

В литературе не удалось обнаружить сведений об измерениях плотности FLiNaK в твердом состоянии и скачка плотности при фазовом переходе «твердое тело — расплав». В то же время известно, что плотность чистых фторидов лития, натрия и калия значительно уменьшается при плавлении (на 23, 21,5 и 14,7 % соответственно [19, 20]).

Рис. 3. Относительные отклонения литературных данных по плотности расплава FLiNaK от уравнения (1).

1 — [5], 2 — [6, 7], 3 — [8], 4 — [9].

Очевидно, что смеси этих солей также должны испытывать большие объемные изменения при переходе из твердого состояния в жидкое и обратно. Это обстоятельство необходимо учитывать при проектировании конструкции охлаждающего контура и отработке режимов запуска и останова ядерного реактора. Для решения этих задач необходимы данные по межфазным изменениям плотности смесей LiF – NaF – KF.

Для оценки температурной зависимости плотности $\rho_c(T)$ твердой смеси FLiNaK от 293 К до точки плавления были использованы литературные данные по термическим свойствам компонентов и правило аддитивности для удельных объемов. Использование правила аддитивности в этом случае оправдано, поскольку твердые фториды щелочных металлов очень слабо растворимы друг в друге [21]. Согласно источникам, цитируемым в [22], так называемая рентгеновская плотность LiF при 293–298 К, рассчитанная из параметров кристаллической решетки, лежит в интервале 2637–2646 кг/м³, а рентгеновская плотность NaF — в интервале 2780–2809 кг/м³. Разброс литературных данных по плотности фторида калия при комнатной температуре более значителен. Так, согласно [23], величина ρ (293 К) для KF равна 2480 кг/м³. При этом рентгеновская плотность фторида калия при комнатной температуре составляет от 2505 до 2527 кг/м³ [22]. Для расчетов были использованы значения плотности LiF, NaF и KF при 293 К, равные 2640, 2800 и 2500 кг/м³ соответственно. Рекомендованные данные по относительному линейному тепловому расширению $\delta L(T) = \Delta L(T)/L(293 \text{ К})$ твердых фторидов лития, натрия и калия были взяты из справочного издания [24]:

$$\delta L_{\text{LiF}}(T) = -1,035 \cdot 10^{-2} + 3,424 \cdot 10^{-5}T + 1,733 \cdot 10^{-9}T^2 + 6,745 \cdot 10^{-12}T^3$$

(интервал температур 293–1100 К, погрешность 5 %),

$$\delta L_{\text{NaF}}(T) = -0,972 \cdot 10^{-2} + 3,163 \cdot 10^{-5}T + 3,475 \cdot 10^{-9}T^2 + 4,976 \cdot 10^{-12}T^3$$

(интервал температур 293–1200 К, погрешность 3 %),

$$\delta L_{\text{KF}}(T) = -0,787 \cdot 10^{-2} + 2,330 \cdot 10^{-5}T + 9,810 \cdot 10^{-9}T^2 + 8,024 \cdot 10^{-12}T^3$$

(интервал температур 150–600 К, погрешность 5 %).

Температурные зависимости плотности твердых фторидов лития, натрия и калия рассчитывались по формуле

$$\rho_i(T) = \rho_i(293 \text{ К})/[1 + \delta L_i(T)]^3, \text{ где } i — \text{LiF, NaF, KF.}$$

Наконец, температурная зависимость плотности твердой смеси солей находилась по правилу аддитивности для удельных объемов:

$$\rho_c(T) = [C_{\text{LiF}}/\rho_{\text{LiF}}(T) + C_{\text{NaF}}/\rho_{\text{NaF}}(T) + C_{\text{KF}}/\rho_{\text{KF}}(T)]^{-1}, \quad (2)$$

где $C_{\text{LiF}} = 0,2921$, $C_{\text{NaF}} = 0,1170$, $C_{\text{KF}} = 0,5909$ — массовые доли фторидов лития, натрия и калия в смеси эвтектического состава. Отметим, что при расчетах пришлось экстраполировать рекомендованную зависимость $\delta L_{\text{KF}}(T)$ из [24] более чем на 100 К. Погрешность расчета плотности по (2) не превышает 1 % при комнатной температуре и 1,5 % вблизи температуры плавления эвтектики. Плотность твердой смеси FLiNaK при температуре ликвидуса, согласно (2), равна $\rho_c(T_L) = (2442 \pm 35) \text{ кг/м}^3$, а относительный скачок

плотности при плавлении $\delta \rho_f = \frac{\rho_c(T_L) - \rho_m(T_L)}{\rho_c(T_L)}$ составляет $(11,8 \pm 1,5) \%$.

Список литературы

1. Beneš O., Konings R.J.M. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications // J. Fluorine Chem. 2009. Vol. 130, No. 1. P. 22–29.
2. Serrano-López R., Fradera J., Cuesta-López S. Molten salts database for energy applications // Chem. Eng. Process. 2013. Vol. 73. P. 87–102.
3. Romatoski R.R., Hu L.W. Fluoride salt coolant properties for nuclear reactor applications: a review // Ann. Nucl. Energy. 2017. Vol. 109. P. 635–647.
4. Williams D.F., Toth L.M., Clarno K.T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (АНТР). Oak Ridge National Laboratory Rep. ORNL/TM–2006/12. 2006. 69 p.
5. Cohen S.I., Jones T.N. A summary of density measurements on molten fluoride mixtures and a correlation for predicting densities of fluoride mixtures. Oak Ridge National Laboratory Rep. ORNL–1702. 1954. 38 p.
6. Mellors G.W., Senderoff S. The density and surface tension of molten fluorides // Proc. of the First Australian Conf. on Electrochemistry (Held in Sydney, Febr. 13–15, Hobart, Febr. 18–20, 1963). Oxford: Pergamon Press, 1965. P. 578–598.
7. Janz G.J., Tomkins R.P.T. Physical properties data compilations relevant to energy storage. IV. Molten salts: data on additional single and multi-component salt systems. Washington D.C.: US National Bureau of Standards, 1981. 861 p.
8. An X.H., Cheng J.H., Su T., Zhang P. Determination of thermal physical properties of alkali fluoride/carbonate eutectic molten salt // AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1850, No. 1. P. 070001-1–070001-7.
9. Rose M., Krueger J., Lichtenstein T., Wu E., Gardner L. Precision of property measurements with reference molten salts. Argonne National Laboratory Rep. ANL/CFCT–21/20. 2021. 33 p.
10. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Попель П.С. Методика экспериментального определения плотности твердых и жидких материалов гамма-методом. Методика ГСССД МЭ 206–2013. М.: Стандартинформ, 2013. 54 с.
11. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30, № 3. С. 487–494.
12. ГОСТ 492–2006. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки. Взамен ГОСТ 492–73; Введ. 01.01.2008. М.: Стандартинформ, 2011. 14 с.
13. Суренков А.И., Игнатьев В.В., Трунькин И.Н., Пресняков М.Ю., Углов В.С. Исследование коррозионной стойкости никель-молибденовых сплавов в эвтектике LiF–NaF–KF // Атомная энергия. 2020. Т. 129, № 3. С. 142–147.
14. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Agazhanov A.S., Savchenko I.V. Volumetric properties of lithium–lead melts // Intern. J. Thermophys. 2017. Vol. 38, No. 2. Article Number 23. 10 p.
15. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. Density, thermal expansion and binary diffusion coefficients of sodium–lead melts // High Temp. — High Pressures. 2013. Vol. 42, No. 6. P. 493–507.
16. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. Растворимость калия, рубидия и цезия в жидком литии при высоких температурах // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Т. 28, № 1. С. 157–161.
17. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Багинский А.В. Термодинамические и переносные свойства гексафторбензола и перфтортриэтиламина в жидком состоянии // Теплофизика и аэромеханика. 2001. Т. 8, № 2. С. 317–327.
18. Kozlovskii Yu.M., Stankus S.V. Linear thermal expansion coefficient of nickel NP2 brand // J. Eng. Thermophys. 2023. Vol. 32, No. 4. P. 697–701.
19. Убеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
20. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В. Изменение плотности LiF, YF₃ и LiYF₄ при плавлении // Неорганические материалы. 1996. Т. 32, № 2. С. 234–237.
21. Sangster J., Pelton A.D. Phase diagrams and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halide systems having common ions // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16, No. 3. P. 509–561.
22. Springer Materials: база данных. Crystal structure data of inorganic compounds. Simple fluorides and their solid solutions (Key elements: F, Cl, Br, I). URL: https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-38373-4_2 (дата обращения: 20.04.2024).
23. Han Q., Li H.Y. Potassium fluoride // Wiley Online Library: Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. 2001. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047084289X.rp214> (дата обращения: 20.04.2024).
24. Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor E.R., Lee T.Y.R. Thermophysical properties of matter. The TPRC data series. Vol. 13. Thermal expansion — nonmetallic solids. New York – Washington: IFI/Plenum, 1977. 1658 p.

*Статья поступила в редакцию 26 апреля 2024 г.,
после доработки — 26 апреля 2024 г.,
принята к публикации 13 июня 2024 г.*