

Рис. 2. Распределение потока нейтронов Φ для различных значений N .

сообразно предварительно их затабулировать. Остальные вычисления занимают сравнительно немного времени.

Проведенные расчеты показали, что эффективность стержней с числом звеньев более пяти с достаточной точностью можно определять по эффективности соответствующего ему беско-

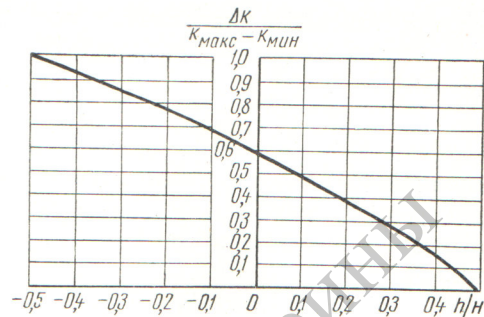


Рис. 3. Относительная эффективность прерывистого стержня в зависимости от степени заполнения полости поглотителем.

нечного прерывистого стержня. Ошибка при этом составляет обычно не более нескольких процентов, что, как правило, меньше ошибки при определении эффективности сплошного стержня.

В заключение автор выражает благодарность В. Н. Артамкину за постоянный интерес к работе и полезные обсуждения.

Поступила в Редакцию 24/IV 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глестон и М. Эдлунд. Элементы теории ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
2. B. Davison. Proc. Phys. Soc., A64, 881 (1951).
3. Г. И. Марчук. Методы расчета ядерных реакторов. М., Госатомиздат, 1961.
4. Д. Ф. Зарецкий, Д. Д. Одинцов. Реакторостроение и теория реакторов М., Изд-во АН СССР, 1955.
5. Й. Чермак, Л. Трлифай. «Атомная энергия», 9, 470 (1960).
6. I. Liguou. Nucl. Sci. Engng., 11, 26 (1961).

Термодинамические свойства гексафторида урана (UF_6)

Г. П. ВЕРХИВКЕР, С. Д. ТЕТЕЛЬБАУМ, Г. П. КОНЯЕВА

УДК 536.7:661.879

Содержащиеся в литературе [1—9] данные по свойствам UF_6 нередко противоречивы и не согласуются с результатами исследований различных авторов. В связи с этим целесообразно определить термодинамические свойства этого соединения методом термодинамического подобия, который позволяет по минимальному числу опытных точек рассчитать с достаточной для практики степенью точности (1—2%) параметры вещества [10].

В работе [3] приводятся экспериментальные данные по определению кривой упругости насыщенного пара от тройной до критической точки и критических параметров. Эти данные наиболее полно согласуются с результатами большинства других экспериментальных работ [1], величина критической температуры близка к значению, полученному в Колумбийском университете, а критическое давление совпадает со значением, найденным Национальным

бюро стандартов (США). Поэтому можно считать, что экспериментальные данные по кривой упругости насыщенного пара и критические константы ($T_K = 230 \pm 0,2^\circ \text{C}$ и $p_K = 45,5 \pm 0,5 \text{ атм}$, т. е. $T_K = 503,16 \pm 0,2^\circ \text{K}$ и $p_K = 46,1 \pm 0,50 \text{ бар}$) из работы [3] являются наиболее достоверными. Наиболее надежное значение критической плотности, равное $1,39 \text{ г/см}^3$, дано в работе [1].

Теплоемкость, энтропия и энтальпия жидкого гексафторида урана в равновесии с паром определены с точностью $\pm 1\%$, однако они приведены в [1] до температуры 370°K .

Идеальногазовые термодинамические параметры UF₆ (C_{p0} , i_0 , S_0 , F_0), рассчитанные квантовомеханическими методами по спектроскопическим данным, приведены в работах [5, 8, 9] до температур $1500\text{--}1600^\circ \text{K}$ и хорошо согласуются между собой.

Теплота парообразования жидкого гексафторида урана была определена Мази [7] прямыми калориметрическими измерениями. В работе [1] приводятся также некоторые значения теплоты парообразования, полученные английскими и американскими исследователями в отдельных точках прямыми измерениями или вычисленные косвенным путем. Наибольшие расхождения между значениями, взятыми из различных источников, составляют $1,70 \text{ кДж/кг}$, что в целом может считаться вполне удовлетворительным. Однако температурный диапазон измерений весьма мал. Большинство измерений проведено в интервале температур $338\text{--}370^\circ \text{K}$, и имеется лишь одно значение при температуре 403°K .

Плотность жидкого гексафторида урана на линии насыщения приведена в [1] по теоретическим и экспериментальным данным различных авторов вплоть до критической температуры. Кривая, построенная по значениям плотности, определенным экспериментальным путем, и при значении критической плотности $1,39 \text{ г/см}^3$, с наименьшим разбросом описывает подавляющее большинство приведенных значений плотности.

Плотность газообразного гексафторида урана измерялась и приводилась лишь для значений давлений и температур в области равновесия газообразной и твердой фазы. Область газо-жидкостной фазы в литературе не описана.

В работе [1] содержится также высказывание о том, что газообразный гексафторид урана ведет себя подобно идеальному газу и ассоциации молекул не наблюдается.

В заключение этого краткого обзора основных работ по термодинамическим свойствам UF₆ необходимо указать на попытку построения приближенной энтропийной диаграммы [6], ограниченной температурой 370°C . Критическая температура, принятая при построении диаграммы, равна $\sim 249^\circ \text{C}$, а давление 44 атм .

При использовании теории подобия чрезвычайно важным моментом является выбор «базисного» вещества. По-видимому, наилучшей оценкой подобия является совпадение пересчитанных по теории подобия параметров с экспериментальными данными. Степень совпадения характеризует степень подобия, т. е. точность определения расчетных параметров. Кроме того, необходимыми условиями являются широкий диапазон исследования и надежность данных по термодинамическим свойствам «базисного» вещества.

Проведенный анализ различных веществ показал, что наиболее подходящим с точки зрения вышеизложенных требований является углекислота. Ранее [11] было показано термодинамическое подобие между CO₂ и SF₆. Сходство соединений UF₆ и SF₆ может служить дополнительным аргументом в пользу термодинамического подобия между UF₆ и CO₂. Термодинамические свойства CO₂ в пределах температур $273\text{--}4000^\circ \text{K}$ в широком диапазоне давлений описаны уравнениями, приведенными в работе [12]. Проверка показала, что эти уравнения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Температура CO₂ $T = 273^\circ \text{K}$ соответствует температуре UF₆ $T \approx 452^\circ \text{K}$. Данные работы [12] недостаточны для расчета свойств UF₆ в интервале температур $273\text{--}452^\circ \text{K}$. Поэтому для $T < 273^\circ \text{K}$ по CO₂ использовались данные работ [13, 14]. Значения идеальногазовых функций для CO₂ приняты по работе [15].

По уравнению из работы [12] были рассчитаны термодинамические свойства CO₂, которые использовались для расчета термодинамических свойств UF₆.

Расчет энтальпии i и энтропии S основан на использовании двух критериев подобия:

$$\left. \begin{aligned} K_i &= \left(\frac{i_0 - i}{RT_K} \right)_{\pi, \tau} = \text{idem}_i; \\ K_S &= \left(\frac{S - S_0}{R} \right)_{\pi, \tau} = \text{idem}_S, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $\pi = \frac{p}{p_K}$ — приведенное давление; $\tau = \frac{T}{T_K}$ — приведенная температура; p_K , T_K —

критические давления и температура; R — газовая постоянная.

Обозначая индексом * параметры UF₆ (без индекса — параметры CO₂), получаем в развернутом виде

$$\left. \begin{aligned} i_0^* - i^* &= M_i (i_0 - i); \\ S_0^* - S^* &= M_S (S_0 - S), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где M_i и M_S — модули перехода от «базисного» вещества (CO₂) к рассчитываемому (UF₆):

$$\left. \begin{aligned} M_i &= \frac{\mu}{\mu^*} \cdot \frac{T_K^*}{T_K}; \\ M_S &= \frac{\mu}{\mu^*}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Индексом 0 обозначено идеальное газовое состояние.

В настоящей работе представлялось удобным принять для гексафторида урана в качестве «нуля отсчета» параметры тройной точки UF₆, т. е. в точке $T = 337,16^\circ \text{K}$ и $p = p_S$ (p_S — давление насыщения при $T = 337,16^\circ \text{K}$) $i = 0$ кдж/кг и $S = 1,0$ кдж/кг·град.

Удельные объемы, исходя из теории подобия, можно определять по формуле:

$$v_{\pi, \tau}^* = M_v v_{\pi, \tau}, \quad (4)$$

где

$$M_v = \frac{v_K^*}{v_K}.$$

В области низких давлений удельный объем определяли по коэффициенту сжимаемости

$$\left(\frac{RT}{pv} \right)_{\pi, \tau}^* = M_v \left(\frac{RT}{pv} \right)_{\pi, \tau}, \quad (5)$$

а

$$M_v = \frac{\mu}{\mu^*} \cdot \frac{T_K^*}{T_K} \cdot \frac{p_K^*}{p_K}. \quad (6)$$

Расчет энтальпии и энтропии был проведен для интервала температур 337—1500° K и давлений 1—300 бар. В указанном диапазоне температур и давлений были определены значения удельных энтальпий и энтропий UF₆ в идеальном газовом состоянии.

По уравнениям (5), (6) были рассчитаны значения удельных объемов в области рассматриваемых параметров.

Анализ значений теплоты парообразования, рассчитанной по критериям подобия, показал, что имеется расхождение между рассчитанными значениями r и экспериментальными в области температур 338—370° K. Это расхождение составляет 6,7 кдж/кг при значении $r = 77,8$ кдж/кг, т. е. ~9%. Для уточнения

положения правой пограничной кривой была рассчитана теплота парообразования UF₆ по уравнениям Воляка и Тизена [см. 16, 17]:

$$r = B_1 \cdot 10^{-C_1 v'}; \quad (7)$$

$$r = C \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^n. \quad (8)$$

Коэффициенты этих уравнений B_1, C_1, C, n определялись по имеющимся экспериментальным данным. Уравнения были экстраполированы до температур, близких к критической. Следует отметить, что уравнение (7) в области температур, не достигающих критических на 15—20°, описывает r с точностью до 1% [13].

Численные коэффициенты уравнений (7) и (8) получены обработкой экспериментальных данных (r — в килоджоулях на килограмм): $B_1 = 312,8$; $C_1 = 2,09$; $C = 119,8$; $n = 0,3415$.

Значения теплоты парообразования (кдж/кг)

Таблица 1

$T, ^\circ \text{K}$	По формуле Воляка [16]	По формуле Тизена [17]	По экспериментальным данным [1]
340	81,6	81,5	81,6
358	78,83	78,09	78,6
373	76,01	75,35	76,4
393	71,32	71,6	—
413	68,82	69,0	68,9
423	63,81	63,8	—
438	59,12	59,7	—
453	53,49	52,6	—
478	41,92	42,7	—

Как видно из табл. 1, величины теплоты парообразования, вычисленные по уравнениям (7) и (8), хорошо совпадают между собой, причем в уравнении (7) величина v' взята по экспериментальным данным.

На основе полученных и сглаженных значений r по уравнению Клайперона — Клаузиуса (9) вычислялось v'' , а по уравнениям (10) и (11) i'' и S'' :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v'' - v')} ; \quad (9)$$

$$i'' = i' + r; \quad (10)$$

$$S'' = S' + \frac{r}{T}. \quad (11)$$

В области жидкости для сверхкритических давлений ввиду отсутствия экспериментальных данных величины i и S определялись методом, предложенным в работе [18]. По этому методу на основании первого закона термодинамики с достаточной степенью точности (полагая, что

Таблица 2

Термодинамические свойства UF₆ в состоянии перегретого пара

T, °K	v, см ³ /г	i, кдж/кг	S, кдж/кг·град	v, см ³ /г	i, кдж/кг	S, кдж/кг·град	v, см ³ /г	i, кдж/кг	S, кдж/кг·град	v, см ³ /г	i, кдж/кг	S, кдж/кг·град	v, см ³ /г	i, кдж/кг	S, кдж/кг·град	v, см ³ /г	i, кдж/кг	S, кдж/кг·град
	p=1 бар			p=5 бар			p=10 бар			p=20 бар			p=30 бар			p=40 бар		
400	—	102,5	1,3090	—	103,5	1,2735	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
500	114,5	141,5	1,3935	24,2	141,0	1,3545	10,75	140,0	1,3355	4,75	136,5	1,3160	2,62	131,5	1,3000	1,45	128,0	1,2895
600	140,0	183,0	1,4710	27,6	182,0	1,4310	13,50	181,0	1,4120	6,45	179,0	1,3930	4,08	177,0	1,3825	2,89	174,0	1,3725
700	165,0	227,0	1,5385	32,7	225,5	1,5000	16,12	224,0	1,4800	7,85	222,5	1,4625	5,11	221,5	1,4535	3,74	220,0	1,4455
800	189,5	269,0	1,5960	37,6	268,3	1,5590	18,68	266,5	1,5395	9,20	265,0	1,5230	6,05	263,5	1,5110	4,48	262,5	1,5030
900	212,3	314,5	1,6470	42,3	313,0	1,6095	21,10	312,0	1,5905	10,48	310,5	1,5750	6,94	309,0	1,5635	5,18	308,2	1,5560
1000	235,5	357,0	1,6905	47,1	357,0	1,6540	23,50	356,0	1,6345	11,72	355,0	1,6190	7,78	354,2	1,6095	5,82	353,5	1,6020
1100	260,0	401,0	1,7335	52,0	401,0	1,6950	25,95	400,5	1,6765	12,98	399,5	1,6610	8,64	398,7	1,6510	6,48	398,0	1,6440
1200	283,6	445,5	1,7740	56,7	445,3	1,7340	28,40	444,6	1,7157	14,20	444,0	1,7000	9,47	443,2	1,6900	7,11	442,6	1,6835
1300	307,0	490,0	1,8120	61,5	489,5	1,7700	30,75	488,5	1,7515	15,40	488,0	1,7350	10,30	487,0	1,7260	7,74	486,5	1,7190
1400	331,0	534,0	1,8455	66,3	533,7	1,8037	33,17	533,5	1,7860	16,64	533,0	1,7690	11,17	532,5	1,7600	8,37	532,1	1,7535
1500	354,5	579,5	1,8780	71,0	579,5	1,8365	35,50	579,2	1,8180	17,81	578,9	1,8010	11,90	578,5	1,7920	8,96	578,3	1,7850
	p=50 бар			p=80 бар			p=120 бар			p=160 бар			p=200 бар			p=300 бар		
400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
500	0,505	121,5	1,2745	0,400	—	—	0,379	—	—	0,363	—	—	0,355	88,5	1,1965	0,333	89,0	1,1885
600	2,46	170,0	1,3625	1,110	161,0	1,3400	0,641	151,0	1,3195	0,516	143,5	1,3030	0,465	141,5	1,2950	0,405	140,0	1,2850
700	2,92	219,0	1,4395	1,700	214,0	1,4220	1,058	206,5	1,4017	0,778	202,0	1,3900	0,643	199,0	1,3805	0,498	195,0	1,3670
800	3,54	261,5	1,4970	2,145	259,0	1,4830	1,393	255,5	1,4700	1,035	253,0	1,4595	0,838	250,0	1,4500	0,613	245,0	1,4345
900	4,12	307,5	1,5500	2,575	305,0	1,5365	1,706	302,0	1,5240	1,255	299,5	1,5130	1,017	298,0	1,5060	0,725	294,0	1,4916
1000	4,65	352,5	1,5965	2,890	350,7	1,5830	1,930	349,0	1,5715	1,460	347,5	1,5630	1,182	345,7	1,5545	0,834	343,5	1,5430
1100	5,18	397,5	1,6385	3,245	396,0	1,6263	2,170	395,0	1,6160	1,647	393,5	1,6065	1,340	392,5	1,5990	0,942	390,0	1,5870
1200	5,70	442,2	1,6775	3,570	440,8	1,6650	2,410	439,5	1,6545	1,829	438,2	1,6460	1,490	437,0	1,6390	1,045	435,5	1,6273
1300	6,20	486,0	1,7126	3,900	485,0	1,7005	2,640	484,0	1,6905	2,000	483,5	1,6830	1,632	482,7	1,6765	1,148	481,0	1,6650
1400	6,70	531,8	1,7473	4,220	531,0	1,7350	2,860	530,5	1,7250	2,180	530,0	1,7175	1,775	529,2	1,7110	1,244	528,0	1,7000
1500	7,18	578,0	1,7790	4,540	577,5	1,7680	3,070	574,0	1,7580	2,340	576,5	1,7500	1,909	575,8	1,7430	1,350	575,0	1,7325

Таблица 3

Термодинамические свойства UF₆ в состоянии насыщения

T°, K	p, бар	i', кдж/кг	S', кдж/кг·град	v', см ³ /г	i'', кдж/кг	S'', кдж/кг·град	v'', см ³ /г	r, кдж/кг
337,16	1,50	0	1,0	0,2742	82,0	1,2433	35,04	82,0
348,16	2,10	5,8	1,0166	0,2806	85,8	1,2464	29,51	80,0
358,16	2,92	11,0	1,0303	0,2860	89,8	1,2504	25,98	78,8
368,16	3,80	16,4	1,0460	0,2917	93,2	1,2547	21,42	76,8
378,16	5,00	21,8	1,0586	0,2975	96,8	1,2570	16,40	75,0
388,16	6,10	27,2	1,0734	0,3039	99,7	1,2602	13,75	72,5
398,16	7,70	32,6	1,0873	0,3106	102,6	1,2631	10,86	70,0
408,16	9,50	38,0	1,0990	0,3187	106,0	1,2655	8,73	68,0
418,16	11,50	44,0	1,1120	0,3268	109,0	1,2675	7,17	65,0
428,16	14,00	50,0	1,1273	0,3362	112,0	1,2721	5,82	62,0
438,16	16,50	56,0	1,1388	0,3464	115,0	1,2735	5,05	59,0
448,16	19,50	62,0	1,1533	0,3598	117,5	1,2771	4,28	55,5
458,16	23,00	68,4	1,1663	0,3800	119,9	1,2787	3,71	51,5
468,16	26,85	74,8	1,1808	0,3881	121,8	1,2812	2,89	47,0
478,16	31,10	81,6	1,1951	0,4177	122,6	1,2808	2,35	41,0
488,16	36,10	88,8	1,2095	0,4508	121,8	1,2771	1,78	33,0
498,16	42,00	96,8	1,2298	0,5188	117,8	1,2719	1,28	21,0
503,16	46,00	108,4	1,2503	0,72	108,4	1,2503	0,72	0

в достаточном удалении от критической точки жидкость на левой пограничной кривой несжимаемая) можно записать

$$i_2 = i' + v'(p_2 - p'), \quad (12)$$

где i_2 , p_2 — энтальпия и давление жидкости в конце адиабатического сжатия; i' , v' , p' — параметры рабочего тела в начале адиабатического сжатия, взятые на линии насыщения.

По изложенной методике были рассчитаны термодинамические свойства UF_6 (табл. 2 и 3).

Поскольку имеющиеся в литературе экспериментальные данные по UF_6 использовались как основные, то совпадение параметров, приведенных в таблицах, с экспериментальными данными почти полное. Было проведено также сопоставление с диаграммой работы [6]. Тепловой перепад между точками $p = 100$ бар, $T = 655^\circ K$ и $p = 2$ бар, $T = 523^\circ K$ по диаграмме [6] и по рассчитанным нами данным составляет соответственно 52 и 47,3 кдж/кг. Расхождение между полученными значениями может быть объяснено различием принятых критических параметров, а также неточностью определения параметров по диаграмме работы [6] ввиду ее весьма малого масштаба.

Поступила в Редакцию 13/VI 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Кац и Е. Рабинович. Химия урана. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
2. Н. А. Галкин и др. Химия и технология фтористых соединений урана. М., Госатомиздат, 1961.
3. G. Oliver, H. Milton, I. Grisard. J. Amer. Chem. Soc., 75, 2827 (1953).
4. C. Amphlett, L. Mullinger, L. Thomas. Trans. Faraday Soc., 44, 927 (1948).
5. I. Bigeleisen et al. J. Chem. Phys., 16, 442 (1948).
6. F. Havliček. Z. Naturforsch., 11a, 99 (1956).
7. I. Masi. J. Chem. Phys., 17, 755 (1949).
8. G. Nagarajan. Bull. Soc. Chim. Belgique, 71, 77 (1962).
9. S. Sundaram. Z. phys. Chem., 34, 225 (1962).
10. И. И. Перельштейн. Исследование термодинамических свойств холодильных агентов. М., Госторгиздат, 1962.
11. О. Д. Лагуткин, Г. П. Верхивкер. «Холодильн. техника», № 1, 24 (1962).
12. П. М. Кессельман, П. А. Котляревский, М. М. Афанасьев. «Инж.-физ. ж.», IX, 4, 527 (1965).
13. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
14. F. Din. Thermodynamic Functions of Gases. Vol. 1. London, 1956.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
16. Л. Д. Воляк. «Ж. физ. хим.», 26, 321 (1952); «Ж. физ. хим.», 28, 1095 (1954).
17. И. С. Бадилькес. Рабочие вещества и процессы холодильных машин, М., Госторгиздат, 1962.
18. Д. П. Гохштейн. «Холодильн. техника», № 1 (1941).

Определение кислорода в металлическом цезии методом дистилляции в вакууме

Е. Д. МАЛИКОВА, И. Б. ДМИТРИЕВА, Э. Е. КИОНАЛОВ, Е. А. ДЕСЯТКИНА

УДК 546.36:545:546.21

Металлический цезий, обладающий низким потенциалом ионизации, — наиболее перспективный материал для создания низкотемпературной плазмы в термоэмиссионных преобразователях энергии [1]. Примеси, присутствующие в цезии, могут изменять его физико-химические свойства и ухудшать работу электрогенерирующих элементов. Одной из наиболее отрицательных в этом отношении примесей является кислород. В связи с этим вопрос о глубокой очистке цезия от кислорода приобретает особую остроту, а отсутствие до настоящего времени достаточно надежных способов контроля за содержанием кислорода в металле сильно тормозит разработку и выбор эффективных методов рафинирования этого металла.

В настоящей работе описан метод дистилляции в вакууме для определения содержания кислорода в цезии, заключающийся в отгонке металлического цезия в вакууме и определении кислорода в остатке после дистилляции ацидиметрическим титрованием раствора окисла. Этот метод основан на использовании значительной разницы в величинах упругости пара металлического цезия и упругости пара и давления диссоциации окиси цезия (рис. 1)*. Аналогич-

* Данные по упругости паров цезия и диссоциации гидрида цезия заимствованы из работы [2], данные по упругости паров окиси цезия — из работы [3]. Упругость диссоциации окиси цезия рассчитана на основании значений ΔZ_2^0 , взятых из работы [2].