

Рис. 2. Корреляция данных работы [5] по теплообмену в зависимости от шероховатости по формуле (3) при $h = 0,1$ (○); $0,75$ (▲) и $0,05$ мм (■)

данными для 12-стержневой модели, охлаждаемой гелием [4], при этом функция $R(\infty)$ вычислялась по корреляциям (2) с поправочным множителем для трапецидальной формы согласно работе [2].

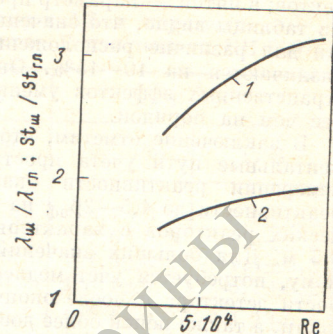
Исследования технологичных форм шероховатости были выполнены в ВТИ им. Ф. Э. Дзержинского [5]. Однако эти результаты были преобразованы по методу Wilkie [6], что, как показано в работе [1], может привести к значительным ошибкам при непосредственном переносе их на стержневые сборки. Пересчет данных работы [5] к форме (1) для шероховатости оптимальных в теплогидравлическом смысле параметров ($h = 0,05 \div 0,1$ мм; $b/h = 2$; $p/h = 10$) дает при $h^+ > 100$ значения функции $R(h^+) \infty$ в диапазоне от 7,0 до 7,6. Данные для функции $G(h^+)$, определяющей теплоотдачу, хорошо обобщаются корреляцией, предложенной в работе [1] (рис. 2):

$$G(h^+) = K_1 (h^+)^{K_2} Pr^{0,7} \sqrt{\frac{T_w}{T}} \left(\frac{h}{y}\right)^{0,053} \quad (3)$$

где K_1 и K_2 — постоянные, характерные для каждого вида шероховатости.

Эффективность исследованного в работе [5] типа шероховатости с высотой выступов 0,1 мм для кассеты газоохлаждаемого реактора, рассмотренной в работе [3], пред-

ставлена на рис. 3, где параметры гладкого пучка вычислялись по принятым в формуле (3) зависимостям. Как показывают проведенные расчеты, увеличение числа Стантона St в шероховатых сборках в 1,7–2 раза сопровождается в рассматриваемом диапазоне чисел Рейнольдса увеличением коэффициента гидравлического трения соответственно в 2,4–3,2 раза.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dalle Donne M., Meyer L. — Intern. J. Heat Mass Transfer, 1977, v. 20, N 6, p. 583.
2. Han J. e.a. — Ibid., 1978, v. 21, N 8, p. 1143.
3. Мингалеева Г. С., Мионов Ю. В. — Атомная энергия, 1980, т. 48, вып. 5, с. 303.
4. Dalle Donne M. e.a. — Nucl. Engng Design, 1977, v. 40, p. 143.
5. Лельчук В. Л. и др. — Теплоэнергетика, 1980, № 2, с. 57.
6. Wilkie D., White L. — J. Brit. Nucl. Energy Soc., 1967, v. 6, N 1, p. 48.

Поступило в Редакцию 16.03.81

УДК 532.133.14:546.161

Плотность и кинематическая вязкость расплавов NaF—ThF₄ и KF—ThF₄

ДЕСЯТНИК В. Н., КЛИМЕНКОВ А. А., КУРБАТОВ Н. Н., НЕЧАЕВ А. И., РАСПОПИН С. П., ЧЕРВИНСКИЙ Ю. Ф.

Температурные зависимости плотности ρ и кинематической вязкости ν расплавленных бинарных смесей NaF—ThF₄ и KF—ThF₄ были измерены во всем интервале концентраций тетрафторида тория. Плотность определяли методом максимального давления в пузырьке газа (очищенного аргона). Измерения проводили в тиглях из стеклоуглерода при помощи никелевых капилляров, заточенных «на нож», что обеспечивало погрешность не более 1%. Для измерения вязкости использовалось затухание крутильных колебаний цилиндрического молибденового тигля, наполненного исследуемой жидкостью [1]. Методика эксперимента и установка для измерения описаны ранее [2]. Наибольшая относительная погрешность получаемых данных о кинематической вязкости для рассматриваемых расплавов составляет ~3%. Оба метода могут быть применены в широком интервале значений плотности и вязкости и дают стабильные воспроизводимые результаты.

Для измерений были приготовлены чистые исходные соли. Тетрафторид тория готовили из тетрахлорида, который растворяли в воде. Из полученного раствора плавиковой кислотой осаждали тетрафторид в виде ThF₄·nH₂O. Осадок промывали на фильтре, сушили в никелевой чашке при 100 °С в течение суток с последующим вакуумированием при постепенном повышении температуры вплоть до

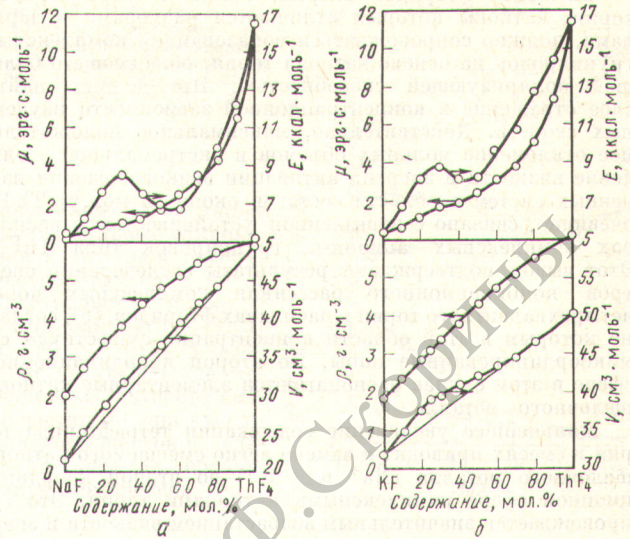
плавления. Фториды натрия и калия готовили по известным методикам [3].

Экспериментальные результаты обрабатывали методом наименьших квадратов. Для всех расплавов в изученном интервале температуры установлена линейная зависимость ρ и экспоненциальная зависимость ν от температуры (K). Значения плотности и вязкости чистых фторидов натрия и калия хорошо согласуются с опубликованными [4, 5]. Высокая температура плавления тетрафторида тория не позволила измерить его плотность указанным методом, поэтому для последующих расчетов были использованы известные данные [4] и уравнение температурной зависимости плотности ThF₄: $\rho = 7,08 - 0,759 \cdot 10^{-3} T$. По экспериментальным данным во всем интервале концентрации были рассчитаны молярные объемы V и их относительные отклонения от аддитивных значений $\Delta V/V_{ад}$, динамическая η и молярная ν вязкости, энергия активации вязкого течения E_{ν} . Температурные изменения η и ν также хорошо описываются экспоненциальными зависимостями. Результаты измерений и расчетные значения показаны в таблице в виде коэффициентов уравнений температурной зависимости плотности (табл. 1) и вязкости (табл. 2). Здесь же приведены средние квадратические отклонения S , используемые в качестве показателя точности, с которой выбранный тип уравнения описывает

Таблица 1

Плотность и отклонения мольных объемов от аддитивности

ThF ₄ , мол.%	$\rho = a - b \cdot T$, г/см ³		S, г/см ³	Температурный интервал, К	$\Delta V/V$ ад, %
	a	b · 10 ³			
NaF—ThF ₄					
0	2,6526	0,5498	0,002	1270—1337	0,0
10	3,7493	0,8052	0,004	1226—1311	3,3
20	4,4263	0,8567	0,003	1082—1278	4,8
30	4,9991	0,9014	0,002	1003—1278	5,1
40	5,5522	0,9570	0,009	1027—1276	3,9
50	6,0368	0,9808	0,012	1058—1284	2,0
60	6,5410	1,1152	0,005	1115—1289	1,7
70	6,9633	1,1854	0,015	1232—1304	0,7
80	7,1297	1,1069	0,010	1279—1306	0,3
KF—ThF ₄					
0	2,6440	0,6490	0,003	1146—1277	0
10	3,3685	0,7663	0,002	1046—1278	3,0
20	3,9527	0,8642	0,001	1105—1273	6,4
25	4,1786	0,8650	0,001	1139—1273	7,4
30	4,4432	0,8531	0,002	1108—1274	6,0
40	5,0126	0,9089	0,003	1161—1283	4,5
50	5,7360	1,0887	0,005	1177—1278	2,6
60	5,9402	0,9263	0,006	1186—1283	2,0
70	6,3631	0,9251	0,008	1219—1301	0,6
80	6,8634	1,0479	0,010	1268—1325	0,3



Физико-химические свойства расплавов систем NaF—ThF₄ (а) и KF—ThF₄ (б) при 1270 К

опытные данные. В табл. 1 указаны также мольные объемы и отклонения их от аддитивных, рассчитанные для температуры 1270 К. Концентрационные зависимости экспериментально измеренных и вычисленных параметров даны на рисунке.

Таблица 2

Вязкость расплавленных солевых смесей

ThF ₄ , мол.%	$\lg \nu = A_\nu + B_\nu/T$, (ν , сСт)			$\lg \eta = A_\eta + B_\eta/T$, (η , сП)			$\lg \mu = A_\mu + B_\mu/T$, (μ , эрг·с·мол. ⁻¹)			E _μ , кал/моль	Температурный интервал, К
	-A _ν	B _ν	S · 10 ² , сСт	-A _η	B _η	S · 10 ² , сП	-A _μ	B _μ	S · 10 ² , эрг·с·моль ⁻¹		
NaF—ThF ₄											
0	0,9866	1146	0,58	0,9427	1456	1,16	1,3635	1146	0,24	5244	1269—1382
10,0	1,1381	1363	2,00	0,8899	1582	5,42	1,3018	1364	1,37	6239	1209—1343
20,0	1,3182	1673	2,22	0,9233	1815	6,66	1,3396	1673	2,11	7655	1160—1305
30,0	1,5434	1851	1,88	1,0920	2006	6,16	1,4577	1851	2,29	8469	1055—1370
40,0	1,3362	1635	1,90	0,8746	1853	6,89	1,1647	1635	2,82	7482	1157—1373
50,0	1,1851	1504	1,87	0,5829	1619	9,46	0,9420	1504	3,27	6881	1194—1349
60,0	1,0825	1479	1,81	0,4551	1592	9,71	0,7780	1479	3,64	6766	1201—1308
70,0	1,3073	1856	3,07	0,6578	1970	14,15	0,9489	1856	7,01	8494	1257—1401
80,0	1,3707	2034	3,10	0,6975	2142	18,64	0,9645	2031	7,91	9292	1307—1382
90,0	1,7373	2667	4,12	1,0458	2781	23,10	1,2879	2667	11,59	12202	1338—1446
100,0	2,2628	3601	4,14	1,5537	3719	25,63	1,7742	3601	12,75	16477	1393—1481
KF—ThF ₄											
0	1,1373	1189	0,59	1,0696	1415	1,37	1,3729	1189	0,34	5440	1144—1305
10,0	1,2096	1457	1,31	0,9998	1672	4,54	1,2900	1457	1,09	6667	1107—1352
20,0	1,3415	1778	1,90	1,0468	1982	5,63	1,3077	1778	2,05	8135	1177—1353
30,0	1,4173	1932	2,34	1,0260	2103	6,27	1,2932	1932	3,11	8840	1181—1286
40,0	1,3131	1765	3,09	0,8521	1924	10,76	1,1142	1765	4,89	8076	1174—1372
50,0	1,3060	1808	2,39	0,8001	1977	11,03	1,0434	1808	4,38	8073	1187—1369
60,0	1,4724	2101	2,12	0,8968	2232	13,98	1,1542	2101	4,42	9613	1202—1368
70,0	1,6356	2347	3,73	1,0096	2464	13,52	1,2681	2347	8,70	10739	1251—1399
80,0	1,8994	2797	1,68	1,2759	2949	16,09	1,4877	2797	4,34	12798	1269—1436
90,0	2,0494	3128	2,94	1,3908	3275	17,77	1,5976	3128	8,32	14313	1385—1443
100,0	2,2628	3601	4,14	1,5537	3719	25,63	1,7742	3601	12,75	16477	1393—1481

Примечание: 1 Ст = 10⁻⁴ м2/с; 1 П = 0,1 Па·с; 1 эрг = 1 · 10⁻⁷ Дж; 1 кал = 4,19 Дж.

Смешение фторидов натрия, калия с тетрафторидом тория, катионы которых отличаются размерами и зарядами, должно сопровождаться образованием комплексных группировок на основе катиона тория, обладающего большей поляризующей способностью. Это должно найти свое отражение в концентрационной зависимости изученных свойств. Действительно, максимальное положительное отклонение мольных объемов и экстремальное увеличение вязкости и энергии активации вязкого течения изученных систем в области составов около 25 мол.% ThF_4 , очевидно, связано с повышенной устойчивостью в расплавах комплексных анионных группировок типа ThF_3^- . Этот вывод подтверждают результаты исследований спектров комбинационного рассеяния комплексных ионов четырехвалентного тория в расплавах фторидов, [6], согласно которым в этой области концентрации существуют семикоординированные ионы. Во второй координационной сфере в этом случае располагаются элементарные катионы щелочного металла.

Дальнейшее увеличение содержания тетрафторида тория в смесях приводит к замене легко смещаемого катиона щелочного металла (Na^+ или K^+) во второй координационной сфере комплексными катионами тория. Это сопровождается значительным возрастанием вязкости и энер-

гии активации вязкого течения. Большие отклонения мольных объемов от вычисленных по правилу аддитивности в системе $\text{KF} - \text{ThF}_4$ в области 25 мол.% ThF_4 свидетельствует об усилении взаимодействия тетрафторида тория с фторидом щелочного металла по мере роста радиуса его катиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М., Гостехтеориздат, 1955.
2. Вохмяков А. М. и др. — В кн.: Труды вузов Российской Федерации. Вып. 2. Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск: изд. Уральск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова, 1974, с. 70.
3. Карякин Ю. В., Ангелов П. И. Чистые химические вещества. М., Химия, 1974, с. 142, 284.
4. Справочник по расплавленным солям. Т. 1, Л., Химия, 1971.
5. Смирнов М. В. и др. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. М., Наука, 1979.
6. Toth L. e.a. — J. Phys. Chem., 1973, v. 22, p. 2654.

Поступило в Редакцию 20.03.81

УДК 531.756:532.61:546.131

Плотность и поверхностное натяжение расплавов тетрахлорида урана с хлоридами магния и кальция

КАТЫШЕВ С. Ф., ДЕСЯТНИК В. Н.

Расплавленные смеси тетрахлорида урана с хлоридами магния и кальция могут найти применение при электролитическом получении и рафинировании урана, в связи с чем в настоящей работе были определены плотность и поверхностное натяжение расплавов систем $\text{MgCl}_2 - \text{UCl}_4$ и $\text{CaCl}_2 - \text{UCl}_4$ в широком интервале температуры и концентрации.

Плотность и поверхностное натяжение определяли методом максимального давления в газовом пузырьке (аргоне) [1]. Максимальная относительная погрешность измерений составляла 1,0 и 1,5% соответственно для плотности ρ и поверхностного натяжения σ . Исходные соли были приготовлены по известным методикам [2]. Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квад-

ратов. В качестве показателя точности выбранного типа уравнения использовали значение стандартного отклонения S [3, 4].

Результаты измерения плотности и поверхностного натяжения представлены в таблице. Значения ρ и σ для чистых хлоридов магния и кальция хорошо согласуются с опубликованными данными [3, 4]. Для всех расплавов систем $\text{MgCl}_2 - \text{UCl}_4$ и $\text{CaCl}_2 - \text{UCl}_4$ были получены линейные зависимости ρ и σ от температуры.

Плотность и поверхностное натяжение расплавленных смесей $\text{MgCl}_2 - \text{UCl}_4$ и $\text{CaCl}_2 - \text{UCl}_4$

Содержание UCl_4 , мол. %	$\rho = a - b \cdot T$, г/см ³			$\sigma = \sigma_0 - C \cdot T$, мДж/м ²			Температурный интервал, К
	a	b · 10 ³	S · 10 ³	σ_0	C · 10 ³	S · 10 ²	
$\text{MgCl}_2 - \text{UCl}_4$							
0,0	2,0421	0,3251	1	74,70	8,65	3	990—1211
8,2	2,2166	0,2758	3	79,14	18,09	4	985—1104
20,0	2,6063	0,3808	1	85,33	29,10	2	982—1092
30,1	2,8664	0,4185	2	83,45	30,60	4	949—1050
45,0	3,4238	0,7081	3	80,76	35,10	4	937—1072
60,2	3,9423	1,0096	3	79,23	39,56	4	889—1107
74,2	4,4415	1,3488	2	78,84	42,70	4	847—972
85,2	4,8742	1,6698	2	86,67	52,95	1	852—989
100,0	5,6251	2,2924	2	105,94	75,67	10	891—968
$\text{CaCl}_2 - \text{UCl}_4$							
0,0	2,5721	0,4294	1	202,65	47,79	2	1057—1245
10,4	2,7474	0,3931	1	178,51	53,01	1	1044—1188
19,0	2,7811	0,2669	1	160,69	53,99	4	1026—1141
20,2	2,8272	0,2914	1	160,86	57,93	3	1023—1129
32,6	3,2997	0,5295	3	147,83	65,23	3	996—1095
45,5	3,6554	0,6649	2	134,74	72,06	6	948—1053
50,0	3,7008	0,6746	1	124,08	66,19	1	964—1047
60,0	4,2694	1,1498	1	114,42	66,96	3	808—963
71,0	4,4972	1,3172	1	106,84	65,16	5	828—988
85,7	5,0935	1,8428	3	103,71	68,15	6	858—980

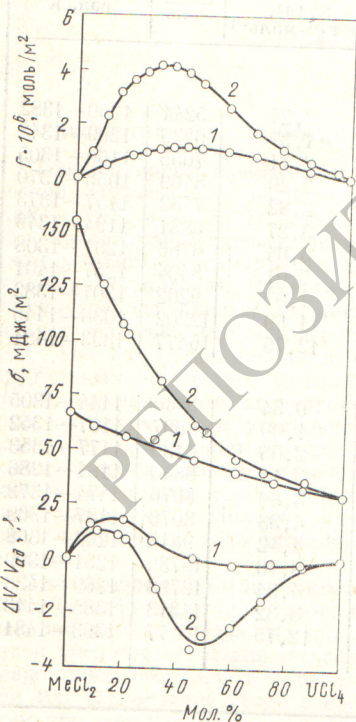


Рис. 1. Относительные отклонения мольных объемов от аддитивных значений, изотермы поверхностного натяжения и адсорбции ионов урана в поверхностном слое расплавленных смесей при 1023 К для $\text{MgCl}_2 - \text{UCl}_4$ (1) и $\text{CaCl}_2 - \text{UCl}_4$ (2)