

Плотность, поверхностное натяжение и вязкость расплавов трихлорида урана — хлорида натрия

ДЕСЯТНИК В. Н., КАТЫШЕВ С. Ф., РАСПОПИН С. П., ЧЕРВИНСКИЙ Ю. Ф.

В последние годы все большее применение в ряде новых отраслей металлургии, энергетики и некоторых других производствах находят расплавленные соли. Сведения о свойствах расплавов трихлорида урана с хлоридом натрия немногочисленны [1, 2]. Авторами настоящей работы были изучены температурные зависимости плотности (ρ), поверхностного натяжения (σ) и кинематической вязкости (ν) во всем интервале концентраций UCl_3 системы $NaCl - UCl_3$.

Плотность и поверхностное натяжение определяли методом максимального давления в пузырьке газа (аргона) [3]. Для измерения вязкости был выбран метод, основанный на изучении затухающих колебаний цилиндрического тигля, наполненного исследуемой жидкостью и подвешенного на упругой нити [4]. Этот метод в настоящее время — один из лучших для исследования расплавленных солей. Методики экспериментов и установка для измерения вязкости подробно описаны ранее [5]. Точность измерений составила ~ 1 ; 1,5 и 3,7% для ρ , σ и ν соответственно.

Для проведения исследований были приготовлены чистые исходные соли по известным методикам [1]. Плотность и поверхностное натяжение определяли в пиррографитовых тиглях. Капиллярами служили трубки из окиси бериллия, концы которых обрабатывали «на нож». Для измерения вязкости использовали тигли из окиси бериллия. Измерения проводили в атмосфере очищенного аргона. Экспериментальные данные обрабатывали по методу наименьших квадратов. Для всех расплавов системы $UCl_3 - NaCl$ были получены линейные зависимости ρ и σ и экспоненциальная зависимость ν от температуры (K). Полученные значения ρ , σ и ν чистого хлорида натрия хорошо согласуются со справочными данными [6, 7].

По результатам измерений плотности рассчитали молярные объемы расплавов и их относительные отклонения от аддитивности. Результаты расчетов для 1123 K приведены в табл. 1. Для той же температуры на рис. 1

показана изотерма плотности. Во всем интервале концентраций UCl_3 молярные объемы отклоняются в сторону больших значений, что свидетельствует о более «рыхлой» структуре смесей $UCl_3 - NaCl$ по сравнению с чистыми компонентами. Отклонения достигают максимального значения у расплавов, содержащих 25—33 мол.% UCl_3 . Эффект «разрыхления», вероятно, связан с образованием сложных комплексных группировок урана типа UCl_2^+ .

На рис. 1 приведена изотерма поверхностного натяжения для 1123 K. Значения σ для UCl_3 и $NaCl$ отличаются незначительно. Минимум на изотерме, приходящийся на 30—40 мол.% UCl_3 , свидетельствует о взаимодействии исходных компонентов в поверхностном слое. Это подтверждает расчет по уравнению идеального смешения Жуховицкого — Гутенгейма [8, 9]. Поверхностное натяжение расплава эквимольного состава для 1123 K на 14,67% ниже расчетного. На основании экспериментальных данных была рассчитана адсорбция хлорида натрия в поверхностном слое [10]. Изотерма адсорбции для 1123 K (см. рис. 1) имеет сложный вид. Кривая пересекает нулевую линию в области концентрации, соответствующей максимальному «разрыхлению» расплава.

Данные по плотности и поверхностному натяжению были использованы при расчете избыточных термодинамических функций (свободной энергии G_M^s , энтальпии H_M^s , энтропии S_M^s) поверхности сферы молярного объема. Зависимость их от состава приведена на рис. 1. Для всех изученных составов избыточные термодинамические функции имеют отрицательное отклонение от аддитивности. Известно, что для соединений с ионным характером взаимодействия числовые значения G_M^s несколько выше, чем для соединений со значительной долей ковалентности [11]. Следовательно, избыточная свободная энергия поверхности сферы молярного объема в какой-то мере отражает энергию связи между

Плотность, поверхностное натяжение, молярные объемы и их отклонения от аддитивности в системе $UCl_3 - NaCl$

Таблица 2

UCl_3 , мол.%	$\rho = a - bT$, г/см ³		Стандартное отклонение, г/см ³	$\sigma = c - dT$, мДж/м ²		Стандартное отклонение, мДж/м ²	Температурный интервал, K	1123 K		
	a	b · 10 ³		σ_0	d · 10 ³			V, см ³ /моль	V _{ад} , см ³ /моль	$\Delta V/V_{ад}$, %
0,0	2,1352	0,5405	0,001	193,63	74,03	0,02	1076—1273	38,30	38,30	0,00
14,4	2,9598	0,6673	0,001	165,34	58,17	0,03	998—1167	45,08	43,41	3,85
24,9	3,4938	0,7821	0,002	143,24	40,64	0,05	900—1141	49,56	47,14	5,13
33,3	3,8604	0,8371	0,001	143,22	41,28	0,03	892—1142	52,62	50,13	4,97
40,6	4,1966	0,9072	0,002	138,35	37,03	0,04	898—1137	54,92	52,72	4,17
49,5	4,4738	0,9304	0,003	146,75	44,24	0,03	951—1943	58,32	55,88	4,37
59,9	4,8964	1,0470	0,001	154,99	51,14	0,05	998—1148	61,74	59,58	3,62
70,0	5,2035	1,0504	0,003	160,34	55,43	0,04	1041—1195	64,27	63,17	1,74
85,0	5,5847	1,0869	0,002	171,06	62,06	0,02	1096—1218	69,09	68,50	0,86
100,0	6,3747	1,5222	0,002	224,70	95,70	0,11	1138—1296	73,82	73,82	0,00

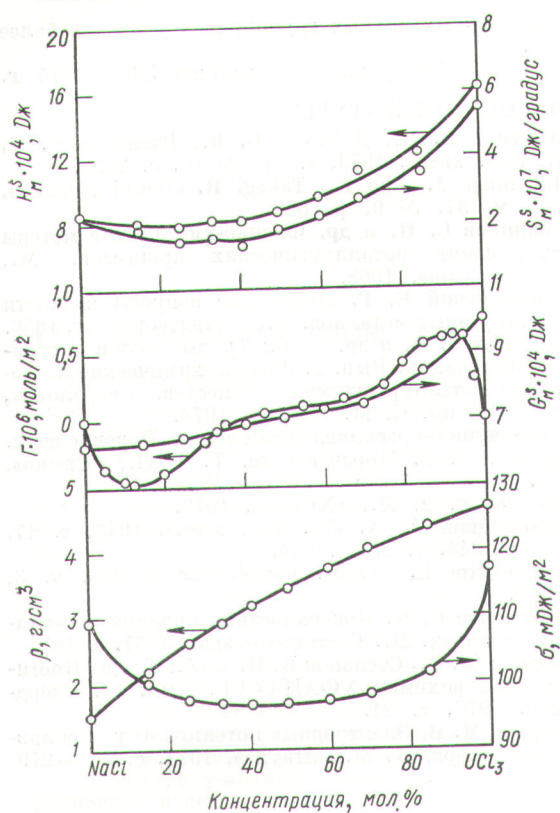


Рис. 1. Изотермы плотности, поверхностного натяжения, адсорбции и избыточные термодинамические функции расплавов системы UCl_3 — NaCl при 1123 К

частицами. Отрицательное отклонение G_M^s от аддитивности связано, по-видимому, с увеличением доли ковалентной связи при смешении компонентов, т. е. с явлением комплексообразования.

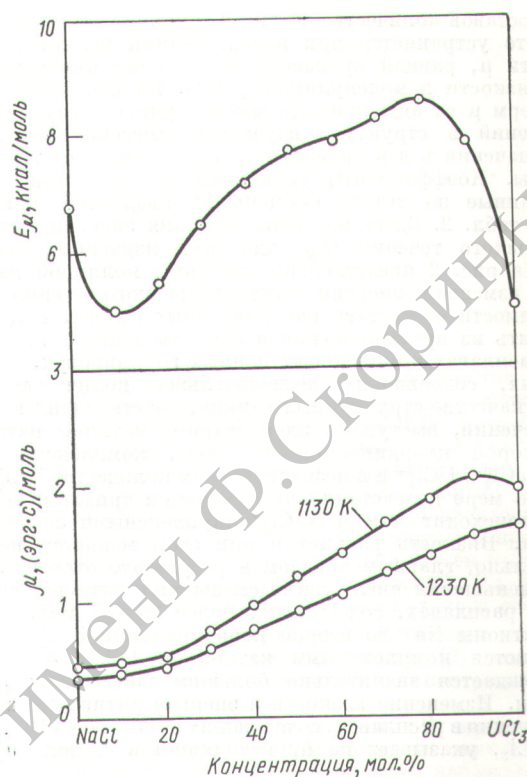


Рис. 2. Изотермы молярной вязкости и энергия активации вязкого течения системы UCl_3 — NaCl

По результатам измерений кинематической вязкости была рассчитана динамическая вязкость (η) для всех изученных составов. Однако значения η нельзя строго связывать со структурой расплава, так как для разных

Вязкость и энергия активации вязкого течения в системе UCl_3 — NaCl

Таблица 2

UCl_3 , мол. %	$\lg v = A_v + \frac{B_v}{T}$ (v, сСт)		Стандартное отклонение, сСт	$\lg \eta = A_\eta + \frac{B_\eta}{T}$ (η , сП)		Стандартное отклонение, сП	$\lg \mu = A_\mu + \frac{B_\mu}{T}$ [μ , (эрг·с)/моль]			Стандартное отклонение, (эрг·с)/моль	Температурный интервал, К
	$-A_v$	B_v		$-A_\eta$	B_η		$-A_\mu$	B_μ	E_μ , кал/моль		
0,0	1,4291	1478	0,009	1,4357	1691	0,014	1,6624	1478	6761	0,005	1090—1254
10,0	1,2343	1097	0,008	1,0927	1275	0,016	1,2946	1097	5019	0,007	1052—1248
20,0	1,4086	1193	0,012	1,1630	1348	0,030	1,3455	1193	5457	0,014	960—1238
30,0	1,5370	1415	0,012	1,2179	1557	0,037	1,3779	1415	6475	0,017	894—1249
40,0	1,6404	1564	0,004	1,2675	1704	0,014	1,4028	1564	7154	0,007	888—1254
50,0	1,7181	1683	0,012	1,3057	1821	0,046	1,4140	1683	7700	0,024	945—1251
60,0	1,7404	1719	0,008	1,3073	1873	0,034	1,3786	1719	7866	0,019	991—1258
70,0	1,7837	1797	0,004	1,3106	1944	0,019	1,3717	1797	8224	0,011	1030—1254
80,0	1,8446	1867	0,005	1,3481	2015	0,026	1,3865	1867	8545	0,016	1072—1252
90,0	1,6992	1706	0,017	1,2006	1876	0,075	1,1998	1706	7808	0,052	1114—1252
100,0	1,2213	1100	0,003	0,7387	1310	0,012	0,6843	1100	5035	0,009	1128—1278

составов количество частиц в единице объема различно. Это устраняется при использовании молярной вязкости μ , равной произведению величин кинематической вязкости и молекулярного веса. По отклонениям изотерм μ от аддитивности можно судить о глубине изменений в структуре изучаемых смесей. Вычисленные значения η и μ экспоненциально зависят от температуры. Коэффициенты уравнений для вязкости, рассчитанные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Здесь же даны значения энергии активации вязкого течения (E_μ) для всех изученных составов. На рис. 2 представлены изотермы молярной вязкости и изменение энергии активации вязкого течения в зависимости от состава расплавленных смесей. Если исходить из предположения о существовании в хлоридных расплавах комплексных ионных группировок, то в смесях, содержащих незначительное количество UCl_3 , в качестве структурных единиц, участвующих в вязком течении, выступают элементарные катионы натрия во второй координационной сфере, комплексные ионы $NaCl_4^-$, UCl_5^{2-} и в незначительном количестве UCl_6^{3-} [12]. По мере возрастания концентрации трихлорида урана происходит замена $NaCl_4^-$ комплексными ионами урана. Вязкость расплавов при этом меняется незначительно, главным образом в результате относительного уменьшения числа легче смещаемых катионов натрия. В расплавах, содержащих более 25—33 мол. % UCl_3 , катионы Na^+ во второй координационной сфере заменяются комплексными катионами UCl_5^{2+} . Это сопровождается значительно большим повышением вязкости. Изменение вязкости и энергии активации вязкого течения в расплавах, содержащих от 80—90 до 100 мол. % UCl_3 , указывает на происходящий в системе процесс

распада сложных ионных группировок урана на более простые.

Поступило в Редакцию 30/X 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Десятник В. Н., Дубинин Б. В., Распопин С. П. «Ж. физ. хим.», 1973, т. 47, № 10, с. 2726.
2. Mochinaga J., Cho K., Takagi R. «Denki Kagaku», 1969, v. 37, № 9, p. 658.
3. Филиппов С. И. и др. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М., «Металлургия», 1968.
4. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М., Гостехтеориздат, 1956.
5. Десятник В. Н. и др. В сб.: Труды ВУЗов Российской Федерации. Вып. 2. Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск, изд. УПИ им. С. М. Кирова, 1974.
6. Справочник по расплавленным солям. Перев. с англ. под ред. А. Г. Морачевского. Т. 1, Л., «Химия», 1971.
7. Там же, т. 2. Л., «Химия», 1972.
8. Жуховицкий А. А. «Ж. физ. хим.», 1943, т. 17, с. 313; 1944, т. 18, с. 214.
9. Guggenheim E. «Trans. Farad. Soc.», 1945, v. 3, p. 150.
10. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., Гостехтеориздат, 1957, с. 147.
11. Смирнов М. В., Степанов В. П. В сб.: Труды Института электрохимии УФАН СССР. Вып. 16. Свердловск, 1970, с. 21.
12. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М., «Наука», 1973, с. 201—210.