

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 молярных 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 смешаемого 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 молярных 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. П. 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 определены методом максимального давления в газовом пузырьке (аргоне) [4]. 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			Темпера- турный интервал, К
	a	b · 10 ³	S · 10 ³	σ_0	C · 10 ³	S · 10 ²	
MgCl ₂ -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
CaCl ₂ -UCl ₄							
0,0	2,5721	0,4294	1	202,65	47,79	2	1057-1215
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

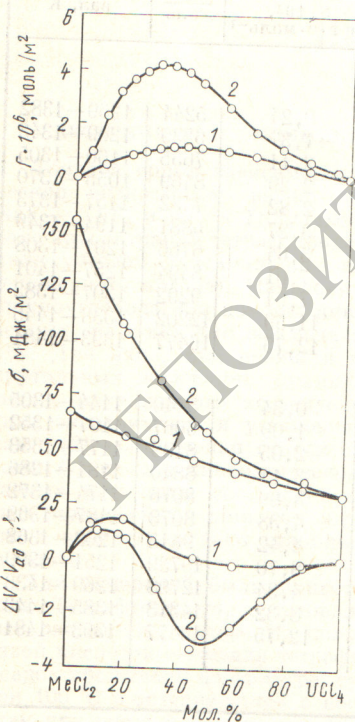


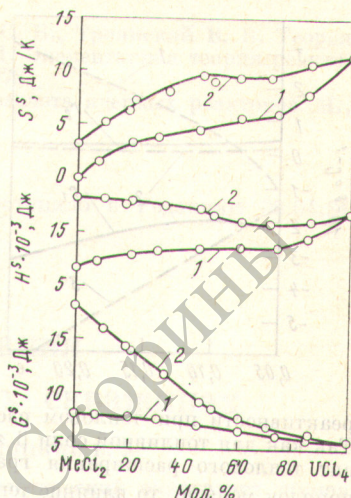
Рис. 1. Относительные отклонения молярных объемов от аддитивных значений, изотермы поверхностного натяжения и адсорбции ионов урана в поверхностном слое расплавленных смесей при 1023 К для $\text{MgCl}_2-\text{UCl}_4$ (1) и $\text{CaCl}_2-\text{UCl}_4$ (2).

На рис. 1 и 2 приведены концентрационные зависимости экспериментальных и вычисленных значений для 1023 К. Как видно из рис. 1, относительное отклонение мольного объема от вычисленного по закону аддитивности $\Delta V/V_{\text{ад}}$ сложным образом зависит от состава; наряду с положительными отклонениями имеется область отрицательных отклонений. Такая сложная зависимость связана, по-видимому, с особенностью строения хлоридов щелочноземельных металлов, в расплаве которых вряд ли существуют простые катионы [5]. Эти расплавы можно представить как смеси автокомплексов разного состава, находящихся в динамическом равновесии [6]. Незначительные добавки UCl_4 приводят к разрушению автокомплексных группировок магния и кальция, степень разрушения которых возрастает с уменьшением поляризующей способности катиона. В свою очередь, в расплаве образуются комплексные ионы урана. Положительное отклонение мольных объемов от аддитивного в системе $\text{MgCl}_2 - \text{UCl}_4$ больше, чем в $\text{CaCl}_2 - \text{UCl}_4$. Это можно объяснить тем, что при малой концентрации UCl_4 в расплаве могут существовать сложные ионы MeCl^+ , количество которых в расплаве с MgCl_2 больше, чем в расплаве с CaCl_2 . Дальнейший рост концентрации урана приводит к разрушению этих сложных ионов, что сопровождается сжатием расплавов. Отчетливо выраженное возрастание плотности в области 50 мол.% UCl_4 связано, очевидно, с образованием комплексного соединения MeUCl_6 , расстояние между ионами в котором наименьшее по сравнению с исходными компонентами.

Об особенностях строения хлоридов магния и кальция и взаимодействия компонентов при их смешении свидетельствуют поверхностные свойства расплавов смесей $\text{MgCl}_2 - \text{UCl}_4$ и $\text{CaCl}_2 - \text{UCl}_4$. Вид изотерм поверхностного натяжения σ показывает, что поверхностно-активным компонентом в обеих системах является тетрахлорид урана. Адсорбция ионов урана в расплавах с CaCl_2 выше, чем в расплавах с MgCl_2 , хотя ионный момент катиона Mg^{2+} больше, чем катиона Ca^{2+} , и он должен оказывать большее «вытесняющее» воздействие на ионы урана [7]. Однако в расплавленных смесях $\text{MgCl}_2 - \text{UCl}_4$ сохраняются, по-видимому, ионы MgCl^+ , обобщенный момент которых значительно меньше, чем у Mg^{2+} .

Отрицательные отклонения изотерм избыточной свободной энергии G^s и избыточной энтальпии поверхност-

Рис. 2. Избыточные поверхностные энтропии, энтальпии и свободные энергии расплавленных смесей при 1023 К для $\text{MgCl}_2 - \text{UCl}_4$ (1) и $\text{CaCl}_2 - \text{UCl}_4$ (2)



ного слоя H^s , а также положительные отклонения избыточной поверхностной энтропии S^s от аддитивности (см. рис. 2) в системах $\text{MgCl}_2 - \text{UCl}_4$ и $\text{CaCl}_2 - \text{UCl}_4$ указывают на увеличение степени ковалентности связи частиц [8] при смешении компонентов и, следовательно, на образование комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Десятник В. Н., Катышев С. Ф., Распопин С. П. — Атомная энергия, 1977, т. 42, вып. 2, с. 99.
2. Десятник В. Н. и др. — Журн. физ. химии, 1972, 46, № 7, с. 1886; Деп. ст. в ВИНТИ № 4353—72 от 28.04.72.
3. Справочник по расплавленным солям. Т. 1. Л., Химия, 1971.
4. Справочник по расплавленным солям. Т. 2. Л., Химия, 1972.
5. Марков Б. Ф., Делимарский Ю. К. Электрохимия расплавленных солей. М., Металлургия, 1960.
6. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М., Наука, 1973.
7. Семиченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., Гостехтеориздат, 1957.
8. Смирнов М. В., Степанов В. П. — В кн.: Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, 1970, вып. 16, с. 21.

Поступило в Редакцию 27.03.81

УДК 621.039.516.25

Температурные коэффициенты реактивности жидкосольевых реакторов

БЛИНКИН В. Л.

Механизмы формирования температурных обратных связей в жидкосольевых реакторах (ЖСР) с циркулирующим топливом [1] имеют некоторые особенности по сравнению с такими механизмами в твердотопливных реакторах. Основное отличие связано с эффектом теплового расширения топливной соли, содержащей смесь фторидов ${}^7\text{LiF}$, BeF_2 , UF_4 и ThF_4 , в которой топливная соль вытесняется из активной зоны. Кроме того, поскольку концентрация UF_4 в топливной соли мала, а ${}^7\text{LiF}$ и BeF_2 довольно эффективно замедляют нейтроны, термализация нейтронов в активной зоне ЖСР происходит не только в графитовом замедлителе, но и в самом топливе. Поэтому спектр тепловых нейтронов здесь будет изменяться в зависимости от температуры как замедлителя T_2 , так и топлива T_1 . Для большого ЖСР с однородной гетерогенной структурой активной зоны качественное влияние ее композиции и геометрической структуры на температурные

коэффициенты реактивности (ТКР) можно исследовать на физической модели реактора, описываемой формулой четырех сомножителей (см., например [2]).

При достаточно больших размерах реактора влияние утечки нейтронов на коэффициент размножения k можно не учитывать. ТКР топливной соли r_1 и замедлителя r_2 определяются выражениями

$$r_1 = \frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial T_1} + \beta \frac{\rho}{k} \frac{\partial k}{\partial \rho}; \quad r_2 = \frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial T_2}, \quad (1)$$

где ρ — плотность топливной соли; $\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T_1}$. Члены $\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial T_1}$ и $\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial T_2}$ связаны с зависимостью нейтронных сечений от температуры среды, а член $\beta \frac{\rho}{k} \frac{\partial k}{\partial \rho}$ описывает изменение