

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ LiF–BeF₂

© 2022 г. **О.Ю. Ткачева**^{1,2}, **А.В. Руденко**¹, **А.А. Катаев**¹, **П.Н. Мушников**^{1,2},
А.С. Холкина^{1,2}, **Ю.П. Зайков**^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет (УрФУ)
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 08.10.21 г., доработана 15.12.21 г., подписана в печать 20.12.21 г.

Аннотация: Методом ротационной вискозиметрии с использованием высокотемпературного реометра FRS 1600 («Anton Paar», Австрия) получены температурные зависимости динамической вязкости расплавов солей фторидов лития и бериллия, рассматриваемых в качестве кандидатных составов топлива и теплоносителя для жидкосолевого реактора (ЖСР) сжигателя долгоживущих актинидов из отработавшего ядерного топлива водо-водяного энергетического реактора 1000/1200. Применительно к промежуточному и топливному контурам ЖСР исследованы расплавленные солевые смеси 0,66LiF–0,34BeF₂ и (0,73LiF–0,27BeF₂) + UF₄, содержащие 1 и 2 мол.% UF₄. Солевые смеси получены методом прямого сплавления компонентов и аттестованы с помощью рентгенофазового и элементного анализов. Выбор параметра «скорость сдвига» ($\dot{\gamma}$) проведен по кривым вязкости, полученным в исследуемых расплавах при температуре 700 °С. Выявлено, что вязкость не зависит от скорости сдвига в интервале $\dot{\gamma} = 6 \div 20 \text{ с}^{-1}$. При измерениях температурной зависимости вязкости величина $\dot{\gamma}$ составляла 11 с^{-1} . Экспериментально полученные значения вязкости расплавов LiF–BeF₂–UF₄ в температурном интервале от ликвидуса до 800 °С описываются линейным уравнением $\lg \eta = a + b/t$, однако их температурные коэффициенты заметно отличаются, что указывает на существенную зависимость вязкости этих расплавов от состава и температуры. Полученные значения вязкости расплава 0,66LiF–0,34BeF₂ согласуются с известными литературными данными в пределах 7–10 % в температурном интервале 650–750 °С. С увеличением содержания LiF вязкость расплава падает: она на 20 % ниже в расплаве 0,73LiF–0,27BeF₂ при $t = 650 \text{ °С}$. Однако при добавлении в него 2 мол.% UF₄ при этой же температуре вязкость топливной соли 0,73LiF–0,27BeF₂ + UF₄ возрастает на 10 %.

Ключевые слова: динамическая вязкость, ротационная вискозиметрия, скорость сдвига, расплавы солей фторидов лития, бериллия и урана, топливная соль, промежуточный теплоноситель, жидкосолевого ядерный реактор.

Ткачева О.Ю. – докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20), профессор кафедры технологии электрохимических производств УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).
E-mail: o.tkacheva@ihte.uran.ru.

Руденко А.В. – науч. сотрудник лаборатории электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники ИВТЭ УрО РАН. E-mail: lrizon1@gmail.com.

Катаев А.А. – канд. хим. наук, науч. сотрудник лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН.
E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Мушников П.Н. – мл. науч. сотрудник лаборатории радиохимии ИВТЭ УрО РАН и лаборатории пирохимических технологий и материалов для закрытого ядерного топливного цикла УрФУ.
E-mail: p.mushnikov@gmail.com.

Холкина А.С. – канд. хим. наук, науч. сотрудник лаборатории радиохимии ИВТЭ УрО РАН и научной лаборатории электрохимических устройств и материалов УрФУ.
E-mail: a.kholkina@mail.ru.

Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, профессор, науч. руководитель ИВТЭ УрО РАН, зав. кафедрой технологии электрохимических производств УрФУ. E-mail: dir.zaikov@mail.ru.

Для цитирования: Ткачева О.Ю., Руденко А.В., Катаев А.А., Мушников П.Н., Холкина А.С., Зайков Ю.П. Вязкость расплавленных солей на основе системы LiF–BeF₂. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 2. С. 33–42.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-33-42.

Viscosity of molten salts based on the LiF–BeF₂ system

O.Yu. Tkacheva^{1,2}, A.V. Rudenko¹, A.A. Kataev¹, P.N. Mushnikov^{1,2}, A.S. Kholkina^{1,2}, Yu.P. Zaikov^{1,2}

¹ Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UB RAS), Ekaterinburg, Russia

² Ural Federal University named after B.N. Yeltsin (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 08.10.2021, revised 15.12.2021, accepted for publication 20.12.2021

Abstract: Rotational viscometry with the FRS 1600 (Anton Paar, Austria) high-temperature rheometer was used to obtain temperature dependences of the dynamic viscosity of molten lithium and beryllium fluoride salts considered as candidate fuel and coolant compositions for the molten salt reactor (MSR) for burning long-lived actinides from the spent nuclear fuel of the PWR 1000/1200 pressurized water reactor. 0.66LiF–0.34BeF₂ and (0.73LiF–0.27BeF₂)+UF₄ molten salt mixtures containing 1 and 2 mol.% UF₄ were investigated with regard to the MSR intermediate and fuel circuits. Salt mixtures were prepared by the direct melting of components and certified using X-ray phase and elemental analysis. The «shear rate» parameter was selected according to the viscosity curves obtained in the studied melts at 700 °C. It was found that the viscosity does not depend on the shear rate in the range of $\dot{\gamma} = 6\text{--}20 \text{ s}^{-1}$. When measuring the temperature dependence of viscosity, the shear rate was 11 s^{-1} . Viscosity values of LiF–BeF₂–UF₄ melts obtained from experiments in the temperature range from liquidus to 800 °C are described by the linear equation $\log \eta = a + b/t$, but their temperature coefficients differ evidently, which indicates a significant dependence of the viscosity of these melts on composition and temperature. Viscosity values obtained for the 0.66LiF–0.34BeF₂ melt agree with the available literature data within 7–10 % in the temperature range of 650–750 °C. With an increase in the LiF content, melt viscosity decreases: it is lower by 20 % in the 0.73LiF–0.27BeF₂ melt at $t = 650 \text{ °C}$. However, when 2 mol.% UF₄ is added, the 0.73LiF–0.27BeF₂+UF₄ fuel salt viscosity increases by 10 % at the same temperature.

Keywords: dynamic viscosity, rotational viscometry, shear rate, molten salts of lithium, beryllium and uranium fluorides, fuel salt, intermediate coolant, molten salt nuclear reactor.

Tkacheva O.Yu. – Dr. Sci. (Chem.), Leading researcher of the Laboratory of electrode processes, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UB RAS) (620990, Russia, Ekaterinburg, Akademicheskaya str. 20); Professor of the Department of technology of electrochemical processes, Ural Federal University named after B.N. Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: o.tkacheva@ihte.uran.ru.

Rudenko A.V. – Researcher of the Laboratory of electrocrystallization and high temperature galvanotechnics, IHTE UB RAS. E-mail: lrizon1@gmail.com.

Kataev A.A. – Dr. Sci. (Chem.), Researcher of the Laboratory of electrode processes, IHTE UB RAS. E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Mushnikov P.N. – Junior researcher of the Laboratory of radiochemistry, IHTE UB RAS; Junior researcher of the Laboratory of pyrochemical technologies and materials for closed nuclear fuel cycle, UrFU. E-mail: p.mushnikov@gmail.com.

Kholkina A.S. – Cand. Sci. (Chem.), Researcher of the Laboratory of radiochemistry, IHTE UB RAS; Researcher of the Scientific laboratory of electrochemical devices and materials, UrFU. E-mail: a.kholkina@mail.ru.

Zaikov Yu.P. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Scientific director of IHTE UB RAS; Head of the Department of technology of electrochemical processes, UrFU. E-mail: dir.zaikov@mail.ru.

For citation: Tkacheva O.Yu., Rudenko A.V., Kataev A.A., Mushnikov P.N., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P. Viscosity of molten salts based on the LiF–BeF₂ system. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 2. P. 33–42 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-33-42.

Введение

Одна из проблем на пути развития ядерной энергетики — высокая стоимость переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) при многократном рециклировании, в значительной степени связанная с трудностями, возникающими при работе с высокооблученным топливом, а также со все более ужесточающимися требованиями к ядерной безопасности транспортировки ОЯТ и радиохимического производства. Еще одна трудность, характерная для всех ядерных реакторов,

работающих на уран-плутониевом топливном цикле, — проблема наработки трансураниевых элементов. Захоронение этих актинидов, имеющих время жизни, соизмеримое с временами геологических эпох, представляет на сегодняшний день еще не решенную проблему. Все более актуальными задачами становятся экономически эффективное рециклирование ОЯТ, сжигание наиболее опасных актинидов и долговременная изоляция радиоактивных отходов [1–3].

Реализовать вышеперечисленные запросы наиболее просто в реакторах с циркулирующим топливом, допускающих в процессе работы коррекцию состава топливной композиции. Из известных концепций реакторов с жидким циркулирующим топливом для задач энергетики, по-видимому, наиболее привлекательными являются жидкосолевые реакторы (ЖСР) на основе расплавов солей фторидов лития и бериллия, где проще решаются проблемы безопасности и стойкости материалов [4–8]. Эта жидкосолевая система также характеризуется хорошими теплофизическими, нейтронно-физическими и физико-химическими свойствами.

Важной характеристикой расплавленной соли, которая необходима для оценки массо- и теплообмена, гидродинамических процессов в реакторной установке и модуле переработки топливной соли, является вязкость. Впервые вязкость расплавленной системы $\text{LiF}-\text{BeF}_2$, содержащей 10–55 мол.% BeF_2 , была измерена в 1956 г. авторами [9] ротационным методом (вискозиметр Brookfield LVT, США) при температурах 600, 700 и 800 °С. Этот метод основан на измерении силы, действующей на ротор во время его вращения с постоянной угловой скоростью в расплаве. Расплав находился между двумя концентрическими цилиндрами, изготовленными из Инконеля. Во внешний цилиндр загружали расплавленную соль и вращали с постоянной скоростью. При температуре, превышающей температуру плавления соли, внутренний цилиндр опускали в расплав и нагревали до 900 °С, где он точно позиционировался. Сообщается, что погрешность этой методики составляет 5 %. Скорость сдвига может варьироваться за счет изменения габаритов ротора, зазора между цилиндрами и частоты вращения.

В работе [10] (1957 г.) проведены измерения вязкости расплавов молярного состава $0,69^1\text{LiF}-0,31\text{BeF}_2$ и $0,5\text{LiF}-0,5\text{BeF}_2$ с помощью ротационного и капиллярного вискозиметров.

Авторы [11] представили температурную зависимость вязкости для состава с 34 мол.% BeF_2 с погрешностью 15 % (метод измерения не указан) и высказали предположение о неаррениусовском поведении эвтектического состава $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ в области низких температур. В работе [12] приво-

дятся экспериментальные данные для смеси $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ с содержанием 36–99 мол.% BeF_2 в области температур 376–967 °С с погрешностью 3 %. Однако значения вязкости отличаются от предыдущих измерений на 50 %. Следует отметить, что в [13] опубликованы эталонные значения вязкости эвтектического состава $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$, полностью основанные на измерениях, представленных в [11], в диапазоне температур 467–597 °С.

Авторы [14] использовали осцилляционный метод для определения вязкости смеси $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ в широких концентрационном и температурном интервалах с погрешностью 2 %. В работе [15] методом крутильных колебаний цилиндрического тигля измерена кинематическая вязкость расплава $\text{LiF}-0,23\text{BeF}_2$ в диапазоне $t = 610+900$ °С.

Результаты оценки вязкости смесей $\text{LiF}-0,31\text{BeF}_2$ и $\text{LiF}-0,328\text{BeF}_2$ в области температур 540–1300 °С с использованием высокотемпературного осцилляционного вискозиметра представлены в [16]. В ходе исследований было проведено 3 серии измерений в одинаковых контейнерах для расплава, но с разными материалами и размерами подвеса.

Авторы [17] критически рассмотрели все известные экспериментальные данные по вязкости $\text{LiF}-\text{BeF}_2$, руководствуясь следующими критериями: должна быть представлена широкая область значений с точностью не менее 1 % и должна быть приведена оценка погрешности измерений. В качестве наиболее надежных результатов отмечены исследования [9, 14, 16, 18].

В работах [7, 19] приводятся уравнения расчета вязкости расплава $\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$, основанные на данных [20]. Но эта зависимость имеет значения на порядок ниже, чем в [12].

Авторы [21] методом молекулярной динамики и термодинамического моделирования построили концентрационную зависимость вязкости $\text{Li}-\text{BeF}_2$ и сравнили с данными работ [12, 14]. Показано, что экспериментальные и расчетные зависимости хорошо согласуются.

Вязкость расплавов $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ повышается с уменьшением температуры и увеличением концентрации BeF_2 . Авторы [22] на основе вычислений методом молекулярной динамики объяснили причину высокой вязкости $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ по мере увеличения концентрации BeF_2 образованием полимерных группировок BeF_4^{2-} .

В конце 1950-х годов были опубликованы отчеты о ходе работ по испытаниям жидкосолевого

¹ Здесь и далее составы расплавов приводятся в мольных долях, если не указано иное.

ядерного реактора в Ок-Риджской национальной лаборатории США (Oak Ridge National Laboratory — ORNL), посвященные исследованиям динамической вязкости трехкомпонентной системы $\text{LiF—BeF}_2\text{—UF}_4$, согласно которым добавки UF_4 в расплав LiF—BeF_2 повышают вязкость. Результаты измерения вязкости расплавленных тройных смесей $0,62\text{LiF—}0,37\text{BeF}_2\text{—}1,0\text{UF}_4$, обобщенные на основании работ ORNL, приведены в [23]. Измерения проводились в модифицированном капиллярном вискозиметре с «льющейся» чашей, при этом инструмент был откалиброван либо по водному раствору глицерина, либо по трехкомпонентной нитратной соли, которая имела значения кинематической вязкости в том же диапазоне, что и фторидная соль LiF—BeF_2 . Еще два испытания были проведены авторами [24] с составом $\text{LiF—BeF}_2\text{—UF}_4$ (70—10—20 мол.%) ротационным вискозиметром, состоящим из двух коаксиальных цилиндров (Инконель).

Таким образом, вязкость расплавов $0,66\text{LiF—}0,34\text{BeF}_2$ изучали многие исследователи, тем не менее их данные часто расходятся, особенно в области низких температур (в интервале от температуры ликвидуса до рабочей температуры ЖСР, которая составляет 650—750 °С). По влиянию добавок фторидов урана на вязкость расплавов LiF—BeF_2 известно лишь несколько работ, выполненных около 60 лет назад. Поэтому целью настоящей работы являлось получение температурных зависимостей вязкости расплавов следующих составов: $0,66\text{LiF—}0,34\text{BeF}_2$ и $0,73\text{LiF—}0,27\text{BeF}_2 + 1$ и 2 мол.% UF_4 , в температурном интервале от ликвидуса до 800 °С.

Экспериментальная часть

Приготовление солевых смесей

Для приготовления солевых смесей LiF—BeF_2 использовали следующие исходные реактивы:

— фторид лития (LiF) квалификации ХЧ (АО «ВЕКТОН» Россия);

— фторид бериллия (BeF_2) (Китай), содержание основного компонента не ниже 99,5 %.

Содержания примесей в исходных солях LiF и BeF_2 , полученные методом ICP-MS на приборе NexION 2000 («Perkin Elmer», США), указаны в табл. 1.

Солевые смеси готовили методом прямого сплавления компонентов, который включает следующие операции:

Таблица 1. Содержание (мас.%) примесей в исходных солях LiF и BeF_2

Table 1. Content (wt.%) of impurities in initial LiF and BeF_2 salts

LiF		BeF ₂	
Mg	0,006	Fe	0,050
Fe	0,063	B	0,5
Si	0,020	Al	0,025
Ca	0,006	Cu	0,010
Al	0,012	Mg	0,020
Cr	0,004	Na	0,16
Mn	0,003	Cr	0,025
Σ	0,114	Σ	0,79

— сушка исходных солей фторида лития и фторида бериллия;

— очистка фторида бериллия методом дистилляции;

— сплавление фторидов лития и бериллия.

Исходные соли склонны к адсорбции влаги из воздуха, так как представляют собой мелкодисперсные порошки с развитой поверхностью. Термодинамическое моделирование реакции гидролиза фторида бериллия с использованием программы HSC Chemistry [25] показало, что реакция гидролиза возможна при температурах выше 700 °С, т.е. в процессах переплавки и дистилляции. Гидролиз приводит к образованию оксидов и оксидно-фторидных соединений, что влияет на физико-химические и коррозионные свойства соли.

Для удаления влаги исходные порошки сушили следующим образом. Исходную соль загрузили в стеклоуглеродный тигель и помещали в герметичную кварцевую ячейку (пробирку) с никелевыми теплоизоляционными экранами. Ячейку вакуумировали и постепенно нагревали в печи сопротивления. Нагрев вели до температуры на 100 °С ниже температуры плавления соли со скоростью от 2 до 5 °С/мин. Скорость нагрева варьировали в процессе сушки и плавления для поддержания в кристаллизаторе постоянного давления не выше 10 Па. Для улавливания адсорбированной воды использовали ловушку с жидким азотом. После охлаждения ячейки ее заполняли аргоном и вносили в перчаточный бокс

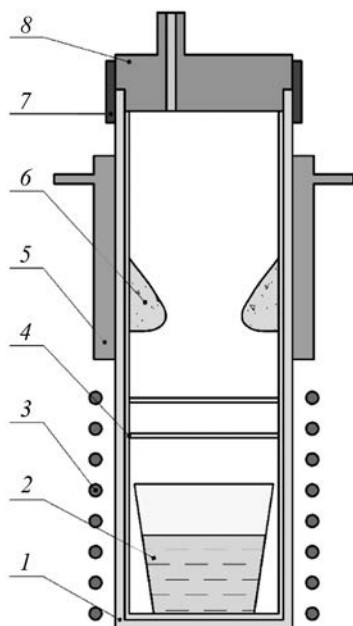


Рис. 1. Схема кристаллизатора для дистилляции BeF_2

1 – реторта из кварцевого стекла; 2 – стеклогуглеродный тигель с расплавом фторида бериллия; 3 – печь сопротивления; 4 – никелевая вставка с крышкой и экранами; 5 – рубашка водяного охлаждения; 6 – сконденсированная соль фторида бериллия; 7 – резиновое кольцо; 8 – крышка из фторопласта

Fig. 1. Diagram of crystallizer for BeF_2 distillation

1 – fused silica retort; 2 – glassy carbon crucible with beryllium fluoride melt; 3 – resistance furnace; 4 – nickel insert with cover and screens; 5 – water cooling jacket; 6 – condensed beryllium fluoride salt; 7 – rubber ring; 8 – PTFE cover

с контролируемой атмосферой аргона. Высушенные соли хранили в перчаточном боксе в герметичных контейнерах.

Для очистки фторида бериллия использовали метод дистилляции, для чего предварительно осушенный BeF_2 загружали в тигель из стеклогуглерода и помещали в пробирку. Схема кристаллизатора показана на рис. 1.

Кристаллизатор представлял собой реторту из кварцевого стекла. На внутренней поверхности ячейки между горячей и холодной зонами была закреплена никелевая вставка. Верхняя часть ячейки имела принудительное воздушное охлаждение для эффективной конденсации BeF_2 . Ячейку вакуумировали до остаточного давления не более 10 Па и затем нагревали до 950–1000 °С. Несмотря на то, что температура кипения фторида бериллия составляет 1327 °С, уже при $t = 850$ °С давление паров достигает 5 мм рт. ст. [26–28]. После дистил-

ляции ячейку заполняли аргоном и переносили в перчаточный бокс с инертной атмосферой аргона. Сконденсированный продукт представлял собой стеклообразную массу, которая легко механически отделялась от никеля.

Сплавление подготовленных фторидов осуществляли в печи, находящейся в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой аргона. Стеклоуглеродный тигель с заранее взвешенными навесками индивидуальных фторидов загружали в печь сопротивления и нагревали до 700 °С. Соль выдерживали в расплавленном состоянии при данной температуре в течение 2 ч для ее гомогенизации.

Фазовый состав соли $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ определяли методом РФА на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония) (рис. 2). Образец состоит из одной фазы и представляет собой соединение Li_2BeF_4 , что согласуется с диаграммой состояния системы $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ [4]. Концентрации примесных элементов в расплаве $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ приведены ниже, мас. %:

Fe.....	0,008	В.....	0,005
В.....	0,003	Mg.....	0,008
Al.....	0,012	Na.....	0,2
Cu.....	0,00001	Cr.....	0,0004
		Σ.....	0,2337

Состав $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2$ с пониженным содержанием BeF_2 получали путем разбавления композиции $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ осушенным LiF.

Тетрафторид урана (UF_4) квалификации ХЧ очищали с помощью фторида аммония по методике, приведенной в работе [29].

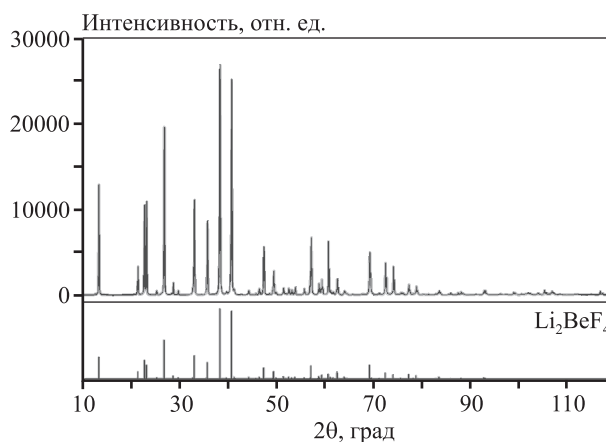


Рис. 2. Рентгенограмма соли $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$

Fig. 2. X-ray pattern of $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ salt

Для получения композиций $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ с содержанием 1 и 2 мол.% UF_4 готовили шихту из предварительно подготовленных солей LiF , Li_2BeF_4 и UF_4 . Шихту помещали в стеклоглеродный тигель и сплавляли в печи, находящейся в боксе с инертной атмосферой аргона.

Метод ротационной вискозиметрии

Для измерения вязкости расплавов $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ использовали высокотемпературный ротационный реометр (вискозиметр) FRS-1600 («Anton Paar», Австрия), который работает в широком температурном диапазоне 300–1500 °С. Принцип его действия аналогичен работе вискозиметра Brookfield (США), который использовался для измерения вязкости расплавов $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ в лаборатории ORNL [30], — посредством пересчета крутящего момента, необходимого для вращения ротора прибора с постоянной скоростью при погружении его в расплав. Отличие состоит в том, что внешний цилиндр неподвижен, а внутренний — вращается. Исследуемый расплав находится между двумя коаксиально расположенными графитовыми цилиндрами с малым зазором (2 мм), необходимым для сдвига исследуемой среды. Вращательное движение внутреннего цилиндра (ротора) передается

другой поверхности посредством движения вязкой среды. Таким образом, момент вращения ротора является мерой вязкости.

Температуру исследуемого образца измеряли Pt/Pt–Rh-термопарой (тип S), встроенной в реометр FRS-1600 и расположенной в середине горячей зоны. Перед запуском прибора термопары калибровали с помощью контрольной термопары, которую помещали внутрь рабочей зоны тигля. Измерения вязкости расплавов $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ проводили в атмосфере инертного газа, который подавался снизу установки через специальные форсунки.

Согласно результатам расчета погрешности измерений физических свойств расплавов $\text{LiF}-\text{BeF}_2$, проведенного Центром метрологии и сертификации ИВТЭ УрО РАН, относительная погрешность измерения вязкости расплавов ротационным методом не превышает 1,5 %.

Результаты и их обсуждение

Выбор параметра «скорость сдвига»

Для получения корректных значений вязкости необходимо, чтобы в образце установилось ламинарное течение. Для определения параметров, обеспечивающих условия ламинарности, снимали так

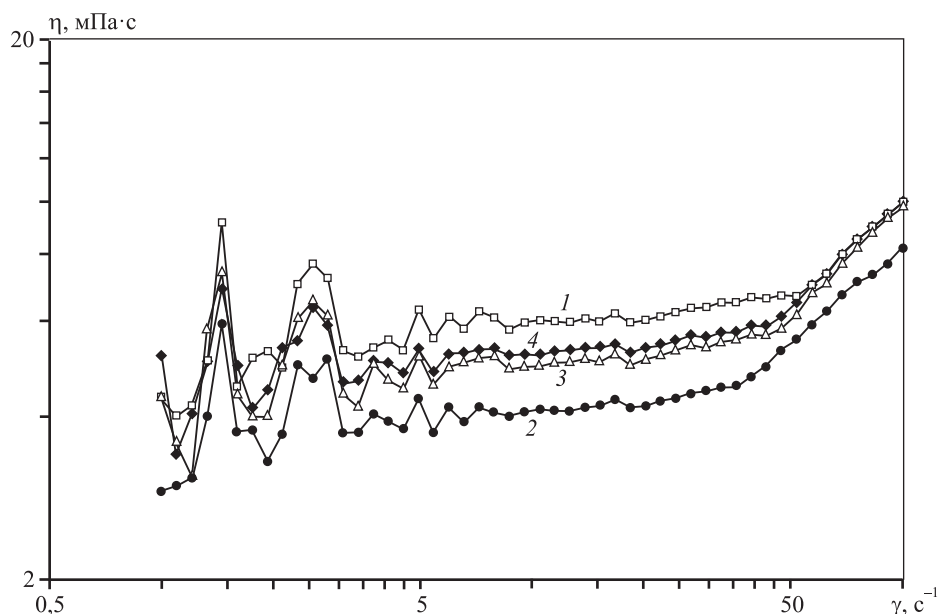


Рис. 3. Кривые вязкости расплавов на основе $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ при $t = 700$ °С

1 – $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$; 2 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2$; 3 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2 + 1\%\text{UF}_4$; 4 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2 + 2\%\text{UF}_4$

Fig. 3. Viscosity curves of $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ -based melts at $t = 700$ °С

1 – $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$; 2 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2$; 3 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2 + 1\%\text{UF}_4$; 4 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2 + 2\%\text{UF}_4$

называемую кривую вязкости, которая представляет собой зависимость динамической вязкости исследуемого расплава от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) при постоянной температуре.

Выбор параметра «скорость сдвига» проводили по кривым вязкости 4 исследуемых расплавов, полученным при температуре 700 °С (рис. 3). При малых скоростях сдвига $\dot{\gamma} < 6 \text{ с}^{-1}$ наблюдается большой разброс точек. Это связано с низкой скоростью ламинарного течения расплава, которую можно достоверно измерить, только увеличивая время измерения каждой точки, что приведет к значительному увеличению длительности эксперимента. При высоких значениях $\dot{\gamma} > 20\div 30 \text{ с}^{-1}$ наблюдается повышение вязкости, т.е. ламинарное движение расплава нарушается.

Таким образом, для всех исследованных составов вязкость не зависит от скорости сдвига в интервале $\dot{\gamma} = 6\div 20 \text{ с}^{-1}$. Для измерения температурной зависимости вязкости было выбрано постоянное значение $\dot{\gamma} = 11 \text{ с}^{-1}$.

Температурная зависимость вязкости расплавов 0,66LiF–0,34BeF₂

Вязкость расплавов состава 0,66LiF–0,34BeF₂ измеряли многие исследователи [9, 11, 14–16, 19]. Сравнение полученных нами и литературных данных в широком температурном интервале, составляющем более 500 °С, приведено на рис. 4. Видно, что результаты наших исследований хорошо согласуются с литературными данными. Это подтверждает надежность применяемой методики измерения вязкости ротационным методом с помощью реометра FRS-1600. Тем не менее при рассмотрении более узкого температурного диапазона (интервал рабочих температур ЖСР составляет 650–750 °С) заметны различия. В указанном диапазоне полученные нами значения вязкости расплава 0,66LiF–0,34BeF₂ наиболее хорошо совпадают с результатами работ [9, 11] (в пределах 7 %) и [14, 16] (10 %).

Температурная зависимость вязкости расплавов 0,73LiF–0,27BeF₂ + UF₄

Температурная зависимость вязкости расплавов 0,73LiF–0,27BeF₂–UF₄ и 0,66LiF–0,34BeF₂ в широком температурном интервале (от температуры ликвидуса до 800 °С) представлена на рис. 5.

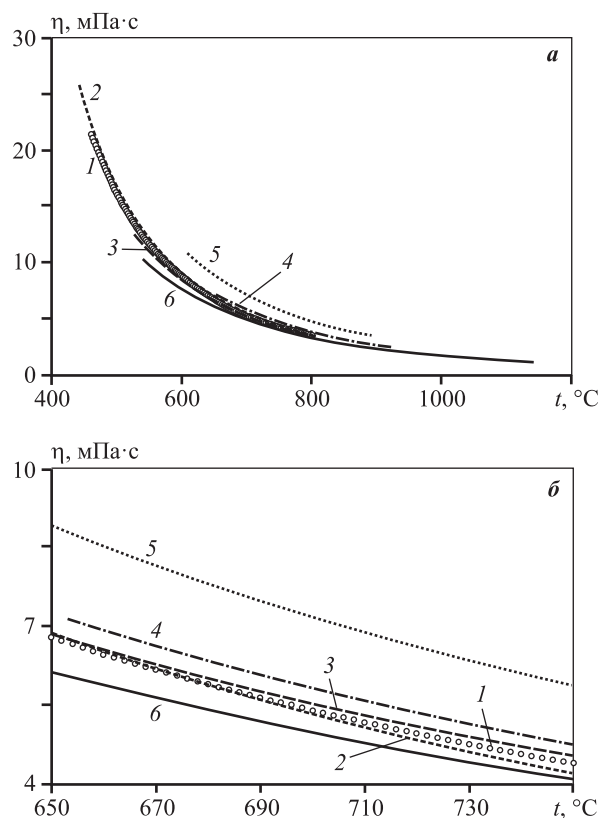


Рис. 4. Вязкость расплава 0,66LiF–0,34BeF₂ по данным разных авторов
1 – наши данные, 2 – [9], 3 – [11], 4 – [14], 5 – [15], 6 – [16]

Fig. 4. 0,66LiF–0,34BeF₂ melt viscosity according to different authors
1 – our data, 2 – [9], 3 – [11], 4 – [14], 5 – [15], 6 – [16]

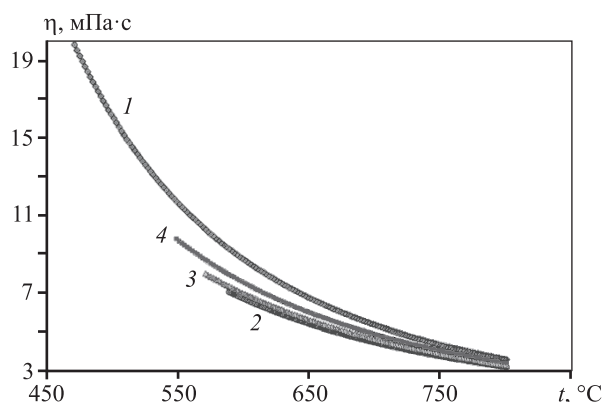
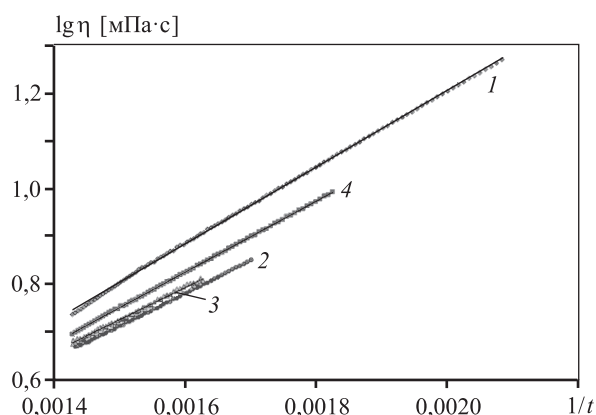


Рис. 5. Вязкость расплавов на основе системы LiF–BeF₂
1 – 0,66LiF–0,34BeF₂, 2 – 0,73LiF–0,27BeF₂,
3 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 1% UF₄, 4 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 2% UF₄

Fig. 5. Viscosity of melts based on LiF–BeF₂ system
1 – 0,66LiF–0,34BeF₂, 2 – 0,73LiF–0,27BeF₂,
3 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 1% UF₄, 4 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 2% UF₄

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) и значения вязкости расплавов на основе системы LiF–BeF₂Table 2. Equation (1) coefficients and viscosity values of melts based on LiF–BeF₂ system

Состав расплава, мол. %	Коэффициенты уравнения (1)		η, мПа·с	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>t</i> = 650 °С	750 °С
0,66LiF–0,34BeF ₂	–0,40	804,52	6,88±0,05	4,71±0,04
0,73LiF–0,27BeF ₂	–0,31	682,53	5,50±0,04	3,98±0,03
0,73LiF–0,27BeF ₂ –1UF ₄	–0,28	672,91	5,69±0,04	4,14±0,03
0,73LiF–0,27BeF ₂ –2UF ₄	–0,36	743,00	6,07±0,05	4,27±0,03

Рис. 6. Температурная зависимость вязкости расплавов на основе системы LiF–BeF₂ в полулогарифмических координатах

1 – 0,66LiF–0,34BeF₂; 2 – 0,73LiF–0,27BeF₂;
3 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 1% UF₄; 4 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 2% UF₄

Fig. 6. Viscosity index of melts based on LiF–BeF₂ system in semilog coordinates

1 – 0,66LiF–0,34BeF₂; 2 – 0,73LiF–0,27BeF₂;
3 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 1% UF₄; 4 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 2% UF₄

Экспериментально полученные значения вязкости в широком температурном интервале можно описать линейным уравнением общего вида

$$\lg \eta = a + b/t, \quad (1)$$

где η — динамическая вязкость, мПа·с; *a* и *b* — экспериментальные константы; *t* — температура, °С.

В полулогарифмических координатах температурная зависимость вязкости расплавов приведена на рис. 6. Коэффициенты уравнения (1) и значения вязкости при *t* = 650 и 750 °С представлены в табл. 2.

Видно, что значения *a* и *b* заметно отличаются

для исследуемых композиций, что указывает на существенную зависимость вязкости расплавов на основе LiF–BeF₂ от состава и температуры.

Повышение доли LiF в расплавленной смеси LiF–BeF₂ приводит к уменьшению вязкости. Так, изменение соотношения концентраций *x*_(LiF) : *x*_(BeF₂) с 2 : 1 до 2,7 : 1 привело к понижению вязкости расплава LiF–BeF₂ на 15 % при *t* = 750 °С и на 20 % при 650 °С.

Согласно данным табл. 2 вязкость расплавов 0,73LiF–0,27BeF₂ с добавками UF₄ уменьшается на 30 % с повышением температуры на 100 °С (в интервале 650–750 °С). При добавке 2 мол. % UF₄ вязкость расплава кандидатной топливной соли для ЖСР возрастает в среднем на 10 %.

Заключение

Методом ротационной вискозиметрии в широком температурном интервале получены температурные зависимости динамической вязкости кандидатных составов расплавов солей фторидов лития и бериллия, рассматриваемых в качестве топлива и теплоносителя для ЖСР сжигателя долгоживущих актинидов из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) водо-водяного энергетического реактора 1000/1200.

Полученные результаты для эвтектического состава 0,66LiF–0,34BeF₂ согласуются с наиболее надежными литературными данными в пределах 7–10 % в температурном интервале 650–750 °С. Измерена температурная зависимость вязкости расплава 0,73LiF–0,27BeF₂. Его вязкость ниже, чем расплава 0,66LiF–0,34BeF₂, тем не менее добавки UF₄ приводят к ее повышению.

Температурные зависимости вязкости исследуемых расплавов описываются линейным уравнением $\lg \eta = a + b/t$, однако температурные коэффициенты у них заметно отличаются, что указывает на существенную зависимость вязкости расплавов $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ и $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ от состава и температуры.

Работа выполнена в рамках договора № 24-21-226/17151/501 от 14.04.2021 (заказчик — ФГУП «ГХК», г. Железногорск).

Acknowledgments: The research was conducted under Contract № 24-21-226/17151/501 dated 14.04.2021 (customer is Federal State Unitary Enterprise «Mining and Chemical Combine», Zheleznogorsk).

Литература/References

- Williams D.F., Britt P.F. Molten salt chemistry workshop: Report for the US department of energy, office of nuclear energy workshop. USA. Oak Ridge National Laboratory, 2017.
- Игнатьев В.В., Фейнберг О.С., Загнитко А.В., Мерзляков А.В., Суренков А.И. Жидкосольевые реакторы: Новые возможности, проблемы и решения. *Атомная энергия*. 2012. Т. 112. Вып. 3. С.135—143.
Ignat'ev V.V., Fejnberg O.S., Zagnit'ko A.V., Merzljakov A.V., Surenkov A.I. Liquid salt reactors: new opportunities, problems and solutions. *Atomnaya energiya*. 2012. Vol. 112. Iss. 3. P. 135—143 (In Russ.).
- Fradrickson G., Cao G., Gakhar R., Yoo T.-S. Molten salt reactor. Salt processing — Technology status. USA. Idaho National Laboratory, 2018. No. INL/EXT-18-51033.
- Benes O., Konings R.J.M. Thermodynamic properties, and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications. *J. Fluor. Chem.* 2009. No. 130. P. 22—29.
- Holcomb D.E., Cetiner S.M. An overview of liquid-fluoride-salt heat transport systems: report. USA. Oak Ridge National Laboratory, 2010. No. ORNL-TM-2010/156.
- Williams D.F., Clarno K.T. Evaluation of salt coolants for reactor applications. *Nucl. Technol.* 2008. Vol. 163. Iss. 3. P. 330—343.
- Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP/NHI heat-transfer loop. USA. Oak Ridge National Laboratory, 2006. No. ORNL/TM-2006/69.
- Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterisation of molten salts for their application to molten salt reactors. *PAM review. Energy Sci. Technol.* 2019. No. 6. P. 38—55. DOI: 10.5130/pamr.v6i0.1546.
- Blanke B.C., Bousquet E.N., Curtis M.L., Murphy E.L. Density and viscosity of fused mixtures of lithium, beryllium, and uranium fluorides: AEC research and development report. USA. Mound Laboratory, 1956. No. MLM-1086.
- Cohen S.I., Jones T.N. Viscosity measurements on molten fluoride mixtures: AEC research and development report. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1957. No. ORNL-2278.
- Cantor S., Cooke J.W., Dworkin A.S., Robbins G.D., Thoma R.E., Watson G.M. Physical properties of molten-salt reactor fuel, coolant, and flush salts: Report. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1968. No. ORNL-TM-2316.
- Cantor S., Ward W.T., Moynihan C.T. Viscosity and density in molten BeF_2 -LiF solutions. *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 50. No. 7. P. 2874—2879.
- Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. Vol. 17. Iss. 2. P. 1—77.
- Desyatnik V.N., Nechaev A.I., Chervinskii Y.F. Viscosity of molten mixtures of beryllium fluoride with lithium and sodium fluorides. *J. Appl. Chem.* 1981. Vol. 54. Iss. 10. P. 2310—2313.
- Мерзляков А.В., Игнатьев В.В., Абалин С.С. Измерение кинематической вязкости расплава молярного состава $73\text{LiF}-27\text{BeF}_2$ и влияние на вязкость добавок трифторида церия и тетрафторида циркония. *Атомная энергия*. 2018. Т. 125. No. 2. С. 86—89.
Merzljakov A.V., Ignat'ev V.V., Abalin S.S. Measurement of the kinematic viscosity of a melt of molar composition $73\text{LiF}-27\text{BeF}_2$ and the effect of cerium trifluoride and zirconium tetrafluoride additives on the viscosity. *Atomnaya energiya*. 2018. Vol. 125. Iss. 2. P. 86—89 (In Russ.).
- Abe Y., Kosugiyama O., Nagashima A. Viscosity of $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ eutectic mixture ($x_{\text{BeF}_2} = 0.328$) and LiF single salt at elevated temperatures. *J. Nucl. Mater.* 1981. No. 99. P. 173—183.
- Tasidou K.A., Magnusson J., Munro T., Assael M.J. Reference correlations for the viscosity of molten $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$, $\text{LiF}-\text{BeF}_2$, and $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2019. Vol. 48. Iss. 4. No. 043102. P. 1—9.
- Briggs R.B. Molten-salt reactor program, semiannual progress report. Period ending July 31, 1963. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1963. No. ORNL-3529.
- Williams D.F., Toth L.M., Clarno K.T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-tempera-

- ture reactor (AHTR): Report. USA. Oak Ridge National Laboratory, 2006. No. ORNL-TM-2006/12.
20. Rosenthal M.W., Briggs R.B., Kasten P.R. Molten-salt reactor program semiannual progress report. Period ending August 31, 1969. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1970. No. ORNL-4449.
 21. Smith A.L., Capelli E., Konings R.J.M., Gheribic A.E. A new approach for coupled modelling of the structural and thermo-physical properties of molten salts. Case of a polymeric liquid LiF–BeF₂. *J. Molec. Liq.* 2020. No. 299. P. 1–24.
 22. Salanne M., Simon C., Turq P., Madden P.A. Simulation of the liquid-vapor interface of molten LiBeF₃. *Comptes Rendus Chimie.* 2007. No. 10. P. 1131–1136.
 23. MacPherson H.G. Molten-salt reactor project quarterly progress report. Period ending January 31, 1959. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1959. No. ORNL-2684.
 24. MacPherson H.G. Molten-salt reactor project quarterly progress report. Period ending April 30, 1959. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1959. No. ORNL-2723.
 25. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori, 2018.
 26. Yaws C.L. The Yaws handbook of vapor pressure. Antoine coefficients. Kidlington, Oxford: Gulf Professional Publ., 2015.
 27. Olander D.R., Fukuda G.T., Baes Jr.C.F. Equilibrium pressures over BeF₂/LiF (LiF–BeF₂) molten mixtures. *Fusion Sci. Technol.* 2002. Vol. 41. Iss. 2. P. 141–150.
 28. Cantor S. Vapor pressures of BeF₂ and NiF₂. *J. Chem. Eng. Data.* 1965. Vol. 10. Iss. 3. P. 237–238.
 29. Il'ina E., Mushnikov P., Pershina S., Rudenko A., Redkin A., Zaikov Yu., Kholkina A., Voronin V. Thermal properties of LiF–BeF₂ and LiF–BeF₂–UF₄ systems as applied to molten salt reactor technologies. *J. Molec. Liq.* 2021. Vol. 344. Art. 117731.
 30. Wakeham W.A., Nagashima A., Sengers J.V. International union of pure and applied chemistry, commission on thermodynamics. Measurement of the transport properties of fluids. Boston: Blackwell Scientific Publ., 1991.