

УДК 66-977

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ РАСПЛАВ ФТОРИДОВ И ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ КАК ВОЗМОЖНЫЙ ТЕПЛОНОСИТЕЛЬ ДЛЯ ЖИДКОСОЛЕВЫХ РЕАКТОРОВ

© 2024 Д. О. Закирьянов^a, Н. К. Ткачев^{b,*}

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Академическая ул., д. 20, 620137, Екатеринбург, Российская Федерация

^bИнститут металлургии УрО РАН, 620016, ул. Амундсена, д. 101, 620016, Екатеринбург, Российская Федерация

*e-mail: N.K.Tkachev@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2024 г., после доработки 21.11.2024 г., принята к публикации 21.11.2024 г.

Рассматривается возможный жидкособлевой теплоноситель для реакторов на расплавленных солях из смеси шести фторидов и хлоридов лития, натрия и калия. Этот состав, содержащий меньше солей лития, чем FLiNaK или FLiBe , имеет более высокую термодинамическую стабильность из-за повышенной энтропии смешения. Химическая формула раствора с максимальной энтропией $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/4}\text{Cl}_{1/4}$ соответствует смешиванию различных галогенидов щелочных металлов MX ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), взятых в эквимолярной пропорции. Проведены молекулярно-динамические оценки плотности, теплоемкости, теплопроводности и вязкости. Расчеты свидетельствуют, что данная шестикомпонентная смесь по своим физико-химическим свойствам занимает промежуточное положение между фторидами и хлоридами.

Ключевые слова: фториды, хлориды, высокоэнтропийные смеси, жидкособлевые реакторы, молекулярная динамика, теплопроводность, вязкость

DOI: 10.31857/S0033831124060037

Вопросы разработки и эксплуатации жидкособлевых реакторов (ЖСР) являются весьма актуальными задачами атомной энергетики [1, 2]. Поиск наиболее безопасного и устойчивого растворителя-теплоносителя является одной из важных частей данной технологической проблемы. В настоящее время наиболее востребованными и “популярными” являются фторидные смеси: FLiNaK – эвтектическая смесь фторидов лития, натрия и калия, а также FLiBe – смесь фторидов лития и бериллия (2 : 1). Однако интерес к хлоридным растворам также значителен [3, 4].

Цель настоящего сообщения – привлечь внимание к новому классу солевых расплавов, которые могут сочетать в себе преимущества фторидных и хлоридных смесей и которые обладают большей термодинамической устойчивостью вследствие высокой энтропии смешения.

Термодинамическая стабильность растворов, или свободная энергия Гиббса при смешении, определяется помимо энталпии смешения еще и энтропийным слагаемым. Хорошо известно [5], что в бинарных расплавах галогенидов щелочных металлов с общим ионом энталпия смешения, как правило, невелика и составляет величину до килоджоуля на моль, поэтому данные растворы близки к идеальным. Максимальная энтропия смешения и,

следовательно, минимальная свободная энергия смешения обычно достигается в случае раствора, в котором компоненты имеют равные мольные доли. В результате энтропия смешения многокомпонентных растворов галогенидов щелочных металлов состоит в основном из конфигурационной части, которая соответствует идеальному раствору и может быть вычислена по известной формуле Гиббса [6]. Для раствора из n компонентов с равными мольными долями ($x_i = 1/n$) запишем формулу раствора следующим образом: $\text{A}_{1/n}\text{B}_{1/n}\dots\text{Y}_{1/n}$. Тогда конфигурационная часть энтропии будет равна

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i = R \ln n. \quad (1)$$

В случае двухкомпонентного эквимольного раствора это $R \ln 2$ (5.76 Дж/(моль·К)), для трехкомпонентного – $R \ln 3$ (9.13 Дж/(моль·К)), для пятикомпонентного – $R \ln 5 = 1.61R$ (13.38 Дж/(моль·К)) и т.д., где R – универсальная газовая постоянная. Если температура смеси составляет величину порядка 1000 К, то и вклад в энергию Гиббса при смешении будет значительным (≈ 13 кДж/моль).

Твердым высокоэнтропийным сплавам и растворам посвящено множество исследований, так как были выявлены их уникальные механические и физико-химические характеристики. Считается,

что область высокоэнтропийных растворов условно начинается с пяти компонентов. Примером является сплав Кантора – твердый раствор на основе ГЦК решетки FeNiMnCrCo , обладающий рядом уникальных свойств [7].

Создать твердый высокоэнтропийный сплав или твердый раствор оксидов – довольно сложная задача. В расплавленном состоянии приготовить гомогенный истинный раствор намного легче. В этом случае, очевидно, он и должен быть использован в жидким состоянии.

Какие же составы могут быть потенциально интересны в качестве перспективных сред в роли жидкокислого растворителя-теплоносителя? Атомная промышленность предполагает использование самых легких ядер [8]. Кроме того, он должен обладать значительной термодинамической стабильностью, а значит, высокой энтропией смешения. Исходя из этого, нетрудно предложить состав из смеси шести солей фторидов и хлоридов лития, натрия и калия. В этом случае могут возникнуть и определенные технологические и экономические преимущества вследствие уменьшения доли солей лития и введения в смесь хлоридов натрия и калия, которые достаточно дешевы, безопасны и негигроскопичны.

Прежде всего приведем значение конфигурационной энтропии смешения для FLiNaK . Состав данной эвтектической смеси соответствует следующей формуле: $(\text{LiF})_{0.465}(\text{NaF})_{0.115}(\text{KF})_{0.42}$. Подставляя в выражение (1) мольные доли катионов и аниона фтора, получим:

$$\Delta S_{\text{conf}}^{\text{FLiNaK}} = \frac{R}{2} \left[0.465 \ln(0.465) + 0.115 \ln(0.115) + 0.42 \ln(0.42) + \ln 0.5 \right] = 0.831R$$

что составляет 6.9 Дж/(моль·К).

Запишем теперь более подробно формулу предполагаемого высокоэнтропийного раствора через тройные смеси с общим анионом: $(\text{LiF})_{1/2}(\text{NaF})_{1/2}(\text{KF})_{1/2}$, или $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/2}$, и аналогично для смеси хлоридов: $(\text{LiCl})_{1/2}(\text{NaCl})_{1/2}(\text{KCl})_{1/2}$, или $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{Cl}_{1/2}$. Теперь остается смешать данные растворы фторидов и хлоридов в равной пропорции: $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/4}\text{Cl}_{1/4}$. Это и есть химическая формула высокоэнтропийного расплава, который можно составить из шести солей – фторидов и хлоридов лития, натрия и калия.

Найдем конфигурационную энтропию такого раствора, подставляя в (1) мольные доли [9]:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{conf}} &= -R \left(\frac{3}{6} \ln \frac{1}{6} + \frac{2}{4} \ln \frac{1}{4} \right) = \\ &= \frac{1}{2} R (\ln 6 + \ln 4) \approx 1.59 R \end{aligned} \quad (2)$$

(13.21 Дж/(моль·К)).

Как видим, конфигурационная энтропия такой смеси практически совпадает с энтропией сплава Кантора, отличаясь от последней менее чем на две десятых Дж/(моль·К).

Для данного состава можно дать оценки температуры ликвидуса на основе визуально-политермических измерений, которые проводились в 1960-х гг. группой Бергмана [10, 11]. Если обратиться к одному из сечений сложной диаграммы плавкости $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{KF}-\text{KCl}$, а именно треугольнику составов, в вершинах которого находятся эквимольные смеси с общим катионом, то можно увидеть, что температура ликвидуса в его центральной части вблизи пересечения биссектрис находится в окрестности 650°C. Подчеркнем, что такая смесь не является эвтектической, в которой температуры ликвидуса и солидуса совпадают, однако и ее использование предполагается в жидкой фазе.

Рассмотрим молекулярно-динамические оценки наиболее интересных для жидкокислых реакторов физико-химических свойств указанного расплава фторидов и хлоридов. Для описания взаимодействий использовали потенциал типа Борна–Майера:

$$E(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right). \quad (3)$$

Здесь i, j – номера ионов; q – заряд иона; r – расстояние между ионами; A и ρ – подгоночные параметры короткодействующего отталкивания. В данной работе использованы параметры потенциала (3), предварительно рассчитанные на основе квантово-химических энергий; подробности и конкретные значения для интересующих галогенидов можно найти в работе [12].

Для расчета плотности, теплоемкости, вязкости и теплопроводности в интервале температур 900–1000 K использовался ансамбль, который содержал 9600 ионов, а именно: 1600 Li, 1600 Na, 1600 K, 2400 F, 2400 Cl. Ансамбль моделировали в кубических ячейках при наложении периодических граничных условий. Параметр обрезания потенциала (3) составлял 30 Å, что немного меньше половины размера ячейки. Для расчета теплопроводности использовали ячейку вытянутой формы, а радиус действия потенциала был соответственно уменьшен до 15 Å. Расчеты плотности и энталпии проводили при постоянном давлении 1 атм. В процессе моделирования ансамбль охлаждался от 1000 до 900 K в течение 10 000 000 шагов молекулярной динамики при величине шага 1 фс. Таким образом, темп охлаждения составил 10 K/нс.

Обнаружено, что скорость изменения энталпии с температурой от температуры не зависит. Тогда теплоемкость C_p можно считать постоянной; учитывая массу ансамбля, она равна 1.435 Дж/(г·К). Это типично для расплавленных галогенидов [13], а конфигурационная энтропия смешения не зависит от температуры. Заметим, что теплоемкость эвтектики

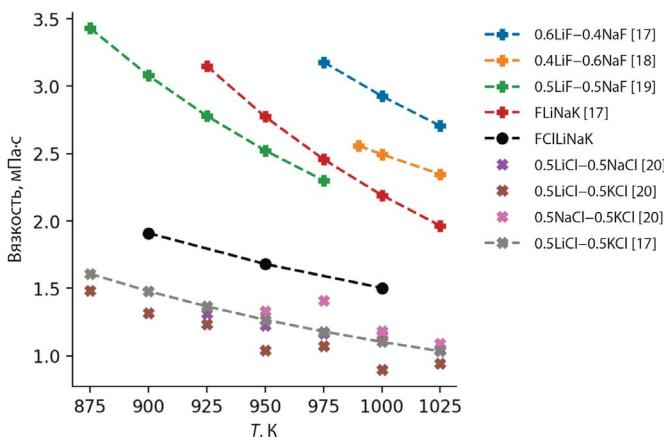


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости различных фторидных и хлоридных расплавов.

LiF–NaF–KF (FLiNaK), по различным данным, лежит в интервале 1.77–1.88 Дж/(К·г) [14–16]. Таким образом, хлоридно-фторидная система имеет несколько меньшую по сравнению с FLiNaK теплоемкость при пересчете на грамм расплава. Для удобства приведем также теплоемкость моля вещества: 72 Дж/(моль·К).

Для температурной зависимости плотности получено следующее выражение:

$$d(T) = 2.033 - 5.002 \times 10^{-4} T. \quad (4)$$

Таким образом, плотность при $T = 900$ и 1000 К составляет 1.58 и 1.53 г/см³ соответственно. Эти значения, по всей видимости, занижены примерно на 10%, если обратиться к экспериментальным данным для чистых солей [13]. Мы полагаем, что это связано с применяемой параметризацией потенциала Борна–Майера: для расчета параметров отталкивания рассматривались [12] два иона в вакууме и, следовательно, не учитывались коллективные эффекты конденсированной среды. В будущих исследованиях можно вернуться к уточнению теоретических предсказаний, когда появятся экспериментальные данные о свойствах таких многокомпонентных смесей.

Вязкость рассчитывали методом равновесной молекулярной динамики по формулам Кубо–Грина [16]. Расчет проводили в ансамбле NVE (постоянный объем и энергия) в течение 6 нс с шагом 0.5 фс. Плотность задавали равновесной при каждой температуре. Результаты расчета вязкости представлены на рис. 1 в сравнении с литературными данными. Видно, что значения вязкости расплава $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/4}\text{Cl}_{1/4}$, или для краткости FCILiNaK, лежат в диапазоне между вязкостью хлоридов, которая меньше приблизительно на ~30%, и вязкостью фторидов, которая выше примерно в полтора раза по отношению к FLiNaK.

Коэффициент теплопроводности рассчитывали методом неравновесной молекулярной динамики, для чего в ячейке вытянутой формы задавали источник и сток тепла и регистрировали установившийся в результате градиент температуры между областью нагрева и охлаждения. Подробности методики расчета и результаты для чистых галогенидов щелочных металлов можно найти в работе [21]. Коэффициенты теплопроводности рассчитывали по формуле:

$$\lambda = -\frac{Ql_z}{\Delta T \cdot 2}. \quad (5)$$

Здесь Q – поток тепла, l_z – размер ячейки по измерению вдоль потока тепла, ΔT – разница температур между областью нагрева и охлаждения. Результаты расчета теплопроводности приведены на рис. 2 в сравнении с некоторыми экспериментальными данными для FLiNaK и хлоридов щелочных металлов. Видно, что изучаемый расплав демонстрирует промежуточные значения теплопроводности между хлоридными и фторидными системами, как и при оценке вязкости. Линейная аппроксимация расчетных точек дает следующую температурную зависимость:

$$\lambda(T) = 0.82 - 1.75 \times 10^{-4} T. \quad (6)$$

Значения плотности, теплоемкости и коэффициента теплопроводности для высокоэнтропийного состава немного меньше, чем у FLiNaK. Вязкость оказывается ниже, что связано с понижением плотности за счет значительной доли хлоридов. Это может быть определенным преимуществом перед FLiNaK за счет лучших показателей течения.

Таким образом, расчеты показывают, что значения нескольких ключевых для ЖСР свойств – плотности, теплоемкости, теплопроводности, вязкости, по всей видимости, отвечают основным требованиям

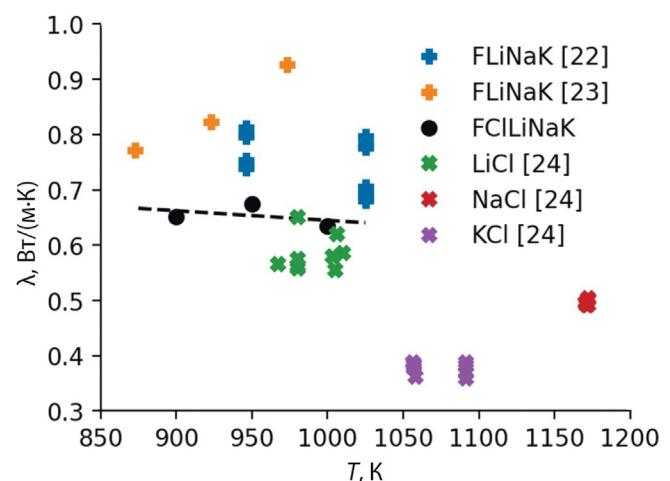


Рис. 2. Коэффициенты теплопроводности расплавов в зависимости от температуры. Пунктирной линией показана линейная аппроксимация расчетных данных.

к расплавленной соли-теплоносителю. Повторим также тезис о технологических преимуществах высокоэнтропийной смеси $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/4}\text{Cl}_{1/4}$, в которой уменьшено содержание солей лития за счет более дешевых хлоридов натрия и калия. Однако ключевым преимуществом с точки зрения термодинамики является высокая стабильность жидкого раствора за счет большого вклада энтропии смешения в энергию Гиббса.

Конечно, рассмотренный состав – вовсе не единственный среди сечений фазовой диаграммы шести солей – фторидов и хлоридов лития, натрия и калия. В пред-публикации [9] рассмотрены оценки конфигурационной энтропии и для эвтектоидных составов А и В (в обозначениях Бергмана и соавт.), которые содержат еще меньше солей лития, но обладают значительной энтропией. Эти составы также могут быть рассмотрены в качестве потенциальных растворителей – теплоносителей для ЖСР. Заключая рассмотрение, вернемся к общим положениям о возможных составах жидкосолевых смесей. Без сомнения, включение хлоридов в композицию усложняет задачу приготовления смеси из-за необходимости использовать только изотоп хлора ^{37}Cl [25]. Тем не менее в самое последнее время в научной литературе можно отметить всплеск интереса к хлоридным топливным смесям [26–28]. Возможно, что и рассмотренный смешанный фторидно-хлоридный расплав имеет определенный потенциал для использования в жидкосолевых реакторах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Le Brun C.* // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 360. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.08.017>
2. Molten Salt Reactors and Thorium Energy / Eds T.J. Dolan, I. Pazsit, A. Rykhlevskii, R. Yoshioka, Elsevier, 2023.
<https://doi.org/10.1016/C2021-0-01689-8>
3. *Krepel J., Dietz J., De Oliveira R.* Characterization of the molten chloride fast reactor fuel cycle options, Int. Conf. Fast Reactors and Related Fuel Cycles FR22: Sustainable Clean Energy for the Future (CN-291), Vienna, 2022. <https://conferences.iaea.org/event/218/contributions/19007/>
4. *Bessada C.* From fluorides to chlorides in nuclear energy detection of anionic complexes by NMR, EXAFS and MD at high temperature, EUChem Conf., Spain: MSIL, 2024.
5. *Sangster J.S., Pelton A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16. N 3. P. 509–561.
6. *Приложин И.Р., Дэфей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
7. *Cantor B.* // Prog. Mater. Sci. 2021. Vol. 120. ID 100754.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100754>
8. *Блинкин В.Л., Новиков В.М.* Жидкосолевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978. 112 с.
9. *Tkachev N.* Three compositions of high-entropy melts of lithium, sodium and potassium fluorides and chlorides as promising coolants for molten salt reactors // ChemRxiv. 2024.
<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-b6j96>
10. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы / Под. ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. С. 165.
11. *Бергман А.Г., Березина С.И., Бакумская Е.А.* // ЖНХ. 1963. Т. 8. С. 2144.
12. *Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K.* // Fluid Phase Equil. 2020. Vol. 506. ID 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
13. *Минченко В.И., Степанов В.П.* Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2008.
14. *Salanne M., Simon C., Turq P., Madden P.A.* // J. Fluorine Chem. 2009. Vol. 130. P. 38–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.013>
15. *Ingersoll D.T., Forsberg C.W., MacDonald P.E.* Trade Studies for the Liquid-Salt-Cooled Very High-Temperature Reactor: Fiscal Year 2006 Progress Report. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 2007.
16. *An X.-H., Cheng J.-H., Su T., Zhang P.* // AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1850. ID 070001.
<https://doi.org/10.1063/1.4984415>
17. *Janz G.J., Tomkins R.P.T.* Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage: IV Molten Salts: Data on Additional Single and Multi-Component Salt Systems, National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards Report NSRDS-NBS 61, 1981. Part IV.
18. *Rudenko A., Kataev A., Tkacheva O.* // Materials. 2022. Vol. 15. ID 4884.
<https://doi.org/10.3390/ma15144884>
19. *Nguyen D.K., Danek V.* Chem. Papers. 2000. Vol. 54. N 5. P. 277–281.
20. *Wang J., Liu C.-L.* // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 273. P. 447–454.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.062>
21. *Zakiryanov D.O., Tkachev N.K.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2021. Vol. 181. ID 121863.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121863>
22. *Gallagher R.C., Birri A., Russell N.G., Phan A.-T., Gheribi A.E.* // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 361. ID 119151.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119151>
23. *An X.-H., Cheng J.-H., Su T., Zhang P.* // AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1850. ID 070001.
<https://doi.org/10.1063/1.4984415>

24. Nagasaka Y., Nakazawa N., Nagashima A. // Int. J. Thermophys. 1992. Vol. 13. P. 555–574.
<https://doi.org/10.1007/bf00501941>
25. https://en.wikipedia.org/wiki/Molten-salt_reactor
26. Capelli E., Konings R.J.M. // Comprehensive Nuclear Materials. 2020. 2nd Ed. Vol. 7. P. 256–283.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11794-1>
27. Yingling J.A., Schorne-Pinto J., Aziziha M., Ard J.C., Mofrad A.M., Christian S., et al. // J. Chem. Thermodyn. 2023. Vol. 179. ID 106974.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106974>
28. Smith A.L. // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 360. ID 119426.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119426>

High-Entropy Melt of Lithium, Sodium, and Potassium Fluorides and Chlorides as a Possible Coolant for Molten-Salt Reactors

D. O. Zakiryanov^a, N. K. Tkachev^b, *

^aInstitute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch, RAS,
 Akademicheskaya ul. 20, 620137 Yekaterinburg, Russia

^bInstitute of Metallurgy, Ural Branch, RAS,
 ul. Amundsena 101, 620016 Yekaterinburg, Russia

*e-mail: N.K.Tkachev@gmail.com

Received September 18, 2024; revised November 21, 2024; accepted November 21, 2024

Suggestions are made for potentially promising solvent melts for molten salt reactors from a mixture of six lithium, sodium, and potassium fluoride and chloride salts having high entropy of mixing. These compositions, containing less lithium salts, should have higher thermodynamic stability than FLiNaK or FLiBe because of their high entropy. The chemical formula of the maximum high-entropy solution, $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/4}\text{Cl}_{1/4}$, may result from mixing the variety of alkali halides like MX (M = Li, Na, K and X = F, Cl) taken in an equimolar ratio. Molecular dynamic estimations of the density, heat conductivity, and viscosity demonstrate reasonable values of these properties between those of the fluorides and chlorides.

Keywords: fluorides, chlorides, high-entropy mixtures, molten salt reactors, molecular dynamics, heat conductivity, viscosity