

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ ПАРОВ

А. М. Потапов, А. Б. Салюев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

К настоящему времени накоплено много экспериментальных данных по электропроводности и плотности расплавленных солей [1]. Однако большая часть этих данных была получена для сравнительно узких (100–200 К) интервалов температур вблизи точек плавления солей из-за больших экспериментальных трудностей проведения измерений при высоких температурах и (или) высоких давлениях паров. Нами с помощью оригинальной кварцевой ячейки измерена удельная электропроводность ряда солей: BeCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , PbCl_2 , CdCl_2 , InCl_3 , TeCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 и др. при повышенных температурах при давлениях паров до нескольких десятков атмосфер (см., например, [2, 3]). Однако для расчета молярной электропроводности расплавов этих солей нужны данные по их плотности, которые для области высоких температур отсутствуют. Сведения по плотности представляют и самостоятельный интерес для разработки и правильной организации многих высокотемпературных процессов.

Нами разработана техника для экстраполяции имеющихся данных по плотности расплавов, полученных экспериментально при невысоких температурах, на широкий диапазон температур, в котором плотность изменяется нелинейно. Для далекой экстраполяции плотности расплавов нами предложено использовать уравнение Рэкета [4, 5]:

$$d = A \cdot B^{-(1-T/T_{cr.})^{2/7}}, \quad (1)$$

где d – плотность расплавленной соли; A , B – константы; T – температура, К; $T_{cr.}$ – критическая температура, К.

Надежность экстраполяции с помощью этого уравнения была проверена для расплавов ряда индивидуальных солей, для которых имеются данные по плотности как при низких, так и при высоких температурах, в частности для оценки плотности расплавленного BiCl_3 , см. рис. 1. Максимальное отличие от экспериментальных данных достигает в этом случае $\pm 3\%$ (вблизи критической температуры, 1178 К). При $T < 1070$ К расхождение становится меньше 1%, что не превышает экспериментальной точности определения плотности.

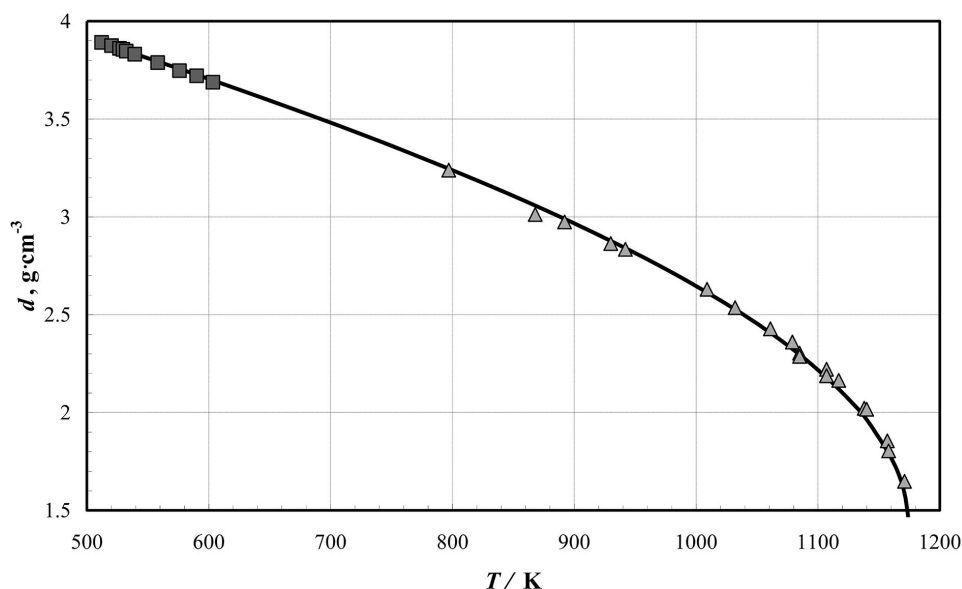


Рис. 1. Плотность расплавленного BiCl_3 .

Линия – экстраполяция данных по плотности BiCl_3 , измеренных при низких температурах в область высоких температур, вплоть до критической точки. ■ – экспериментальные точки Keneshea et al., ▲ – Johnson et al.; — экстраполяция

Для расчета коэффициентов A и B в уравнении Рэкета (1) по нашему методу достаточно только двух известных значений плотности расплава соли в низкотемпературной области. Экстраполяция по уравнению (1) позволяет оценивать плотность расплавов при температурах вплоть до критической. Значения T_{cr} можно брать, например, из справочников [5, 6]. Для солей с неизвестными значениями критических температур рассмотрены различные методы их оценки.

Нами получены уравнения для оценки плотности солевых расплавов с достаточно высокой точностью (менее 1–3%) в широких температурных интервалах, превышающих температуру кипения соли, и еще выше – до критической точки. Например:

$$d(\text{InCl}_3) = 0,69936 \cdot 0,200^{-(1-T/1195)^{2/7}}, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3},$$

$$d(\text{PbCl}_2) = 1,3234 \cdot 0,22102^{-(1-T/2058)^{2/7}}, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3},$$

$$d(\text{ZnCl}_2) = 1,180874 \cdot 0,423464^{-(1-T/1690)^{2/7}}, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3},$$

С помощью оцененных таким образом значений плотности нами рассчитаны молярные электропроводности расплавов всех солей, для которых удельную электропроводность нам впервые удалось измерить в области высоких температур при повышенных давлениях паров (BeCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 ...). Они были указаны выше.

Литература

1. **Janz, G. J.** Thermodynamic and transport properties for molten salts [Text] // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1988. – 17, Supl. № 2. – P. 1–316.
 2. **Salyulev, A. B.** Conductivity of some molten chlorides at elevated temperatures. I. Experimental and calculation techniques for BeCl_2 , ZnCl_2 and PbCl_2 [Text] / A. B. Salyulev, A. M. Potapov // J. Chem. Eng. Data. – 2015. – Vol. 60, No. 3. – P. 484–492.
 3. **Salyulev, A. B.** Conductivity of some molten chlorides at elevated temperatures. II. Electrical conductivity of molten chlorides (InCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4) with negative temperature coefficients [Text] / A. B. Salyulev, A. M. Potapov // J. Chem. Eng. Data. – 2021. – Vol. 66, No. 1. – P. 322–329.
 4. **Rackett, H. G.** Equation of state for saturated liquids [Text] // J. Chem. Eng. Data. – 1970. – Vol. 15, No. 4. – P. 514–517.
 5. **Морачевский, А. Г.** Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений [Текст] / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – СПб : Химия, 1996.
 6. **Yaws, C. L.** Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons [Text]. – William Andrew : Norwich, 2008.
-