



2. Smith B.M., Todd P. Bowman C. // Separ. Sci. Technol. 1995, V. 30. P. 38–49.
3. Ведерников А.А., Хубецов С.Б., Бондаренко А.М. // Атомэко. Сборник статей. 2009. С. 25–27.
4. Дудник С.Н., Светцов А.А., Дёмкин В.И. // МЕМБРАНЫ. 2008. № 4. С. 9–11.
5. Немодруж А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. М: Наука, 1964. С. 48.

УДК [546.311'131:546.650'131]:544.623

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ ЭВТЕКТИКИ LiCl-KCl С КОМПОНЕНТАМИ ОЯТ

А.Б. Салюлев, А.М. Потапов\*, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*  
*\*e-mail: A.Potapov\_50@mail.ru*

В процессе пирохимической переработки отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ) образуются многокомпонентные расплавленные смеси на основе эвтектики LiCl-KCl. Для дальнейшей переработки этих сложных расплавов необходимо знание их физико-химических свойств, которые пока изучены недостаточно.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности расплавов, аналогичных образующимся при растворении реального нитридного ОЯТ в  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}$ . Эти экспериментальные данные нужны также для разработки модели, которая позволила бы оценивать электропроводность многокомпонентных расплавов произвольного состава на основе проводимости 2–3 компонентных смесей.

Для достижения этой цели, в продолжение проводившихся нами ранее исследований [1, 2], мы измерили электропроводность расплавленных смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}}$  содержащими от 0 до 100 мол. % CsCl, SrCl<sub>2</sub>, CeCl<sub>3</sub> или NdCl<sub>3</sub> и до 30 мол. % UCl<sub>3</sub> в широком интервале температур (350–920 °С). Кроме того была изучена электропроводность смесей более сложных композиций, таких как  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CeCl}_3 + \text{NdCl}_3$  и  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CeCl}_3 + \text{NdCl}_3 + \text{UCl}_3$ .

В работе использовали высокочистые безводные хлориды щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, а также плавы  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - 30 \text{ мол.}\% \text{ UCl}_3$ , полученные по реакции:  $3\text{PbCl}_2 + 2\text{U} = 2\text{UCl}_3 + 3\text{Pb}$  непосредственно в расплаве LiCl-KCl при 515 °С.

Измерения электропроводности проводили в кварцевых ячейках капиллярного типа с платиновыми электродами с помощью программы-



руемого измерителя LCR NM8118 (Германия) на частоте 75 кГц, а температуры – Pt/Pt–Rh термопарой. Суммарная погрешность определения электропроводности не превышала 1%. Методика подготовки солей, конструкция ячейки и порядок проведения опытов были подробно описаны ранее [1–4].

Минимальная температура измерений электропроводности была на 5–40 градусов ниже кривой ликвидуса, чтобы можно было фиксировать температуры начала кристаллизации расплавленных смесей при их охлаждении. Построенные нами линии ликвидуса псевдобинарных систем, образуемых эвтектической смесью LiCl–KCl с хлоридами урана, церия, неодима, стронция хорошо согласуются с полученными другими исследователями методами термического анализа и ДСК, как это можно видеть, например, на рис. 1.

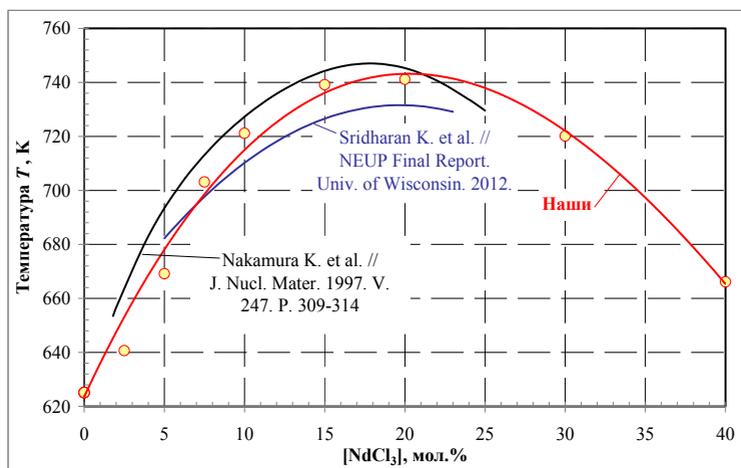


Рисунок 1. Линия ликвидуса системы (LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub>–NdCl<sub>3</sub>.

Установлено, что темпы прироста удельной электропроводности всех расплавленных смесей постепенно замедляются по мере их нагревания в широких интервалах исследованных температур. Во всех случаях электропроводность уменьшается при повышении концентрации MCl<sub>3</sub> (M = Ce, Nd, U), MCl<sub>2</sub> (M = Cd, Sr), CsCl или их суммарной концентрации в расплавленных смесях с (LiCl–KCl)<sub>эвт.</sub>. Примеры изотерм удельной электропроводности расплавов многокомпонентных систем даны на рис. 2, 3.

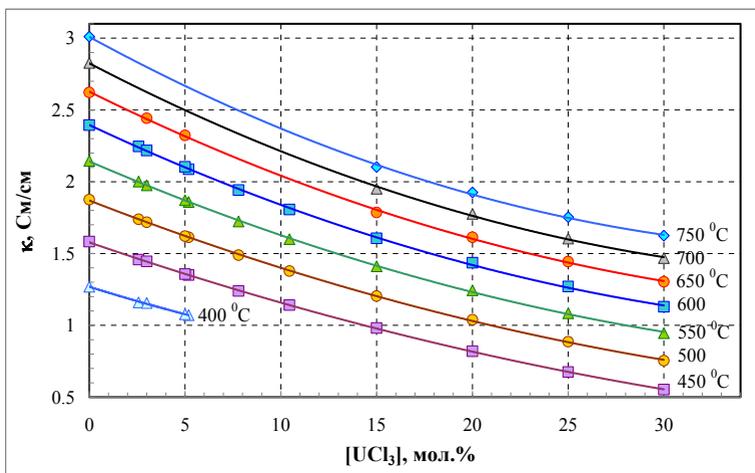


Рисунок 2. Концентрационная зависимость удельной электропроводности смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{UCl}_3$ .

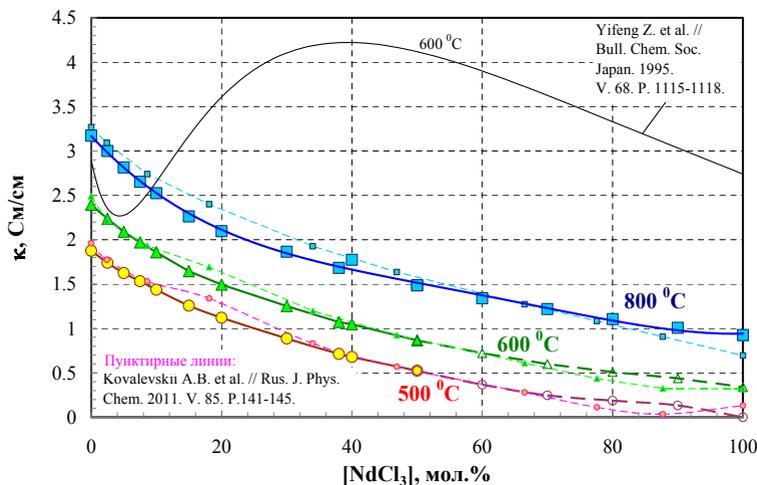


Рисунок 3. Концентрационная зависимость удельной электропроводности смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{NdCl}_3$ .

Молярная электропроводность ( $\Lambda$ ) была рассчитана для всех систем согласно уравнению:  $\Lambda = \kappa \cdot V_m$  ( $V_m$  – молярный объем расплава). Молярные объемы вычисляли по предложенным в работах [5, 6] общим уравнениям. В качестве примера на рис. 4 показаны изотермы молярной электро-



проводности расплавов системы  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CeCl}_3$ , а на рис. 5 – ее относительные отклонения от аддитивных величин.

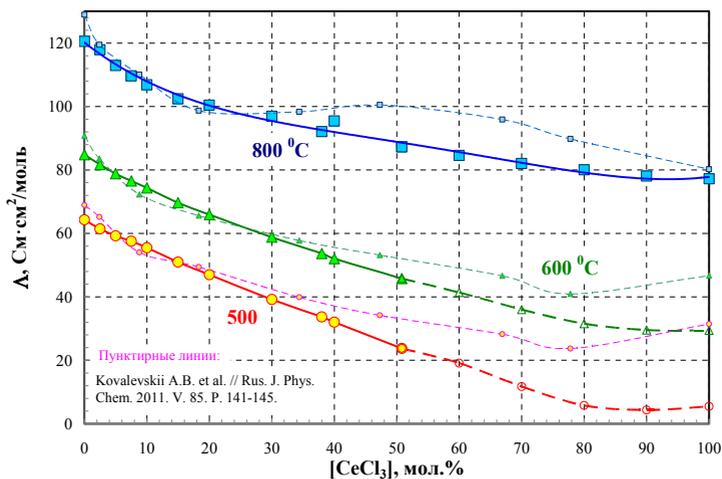


Рисунок 4. Концентрационная зависимость молярной электропроводности смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CeCl}_3$ .

Полученные результаты интерпретированы, с учетом имеющихся спектроскопических данных о структуре расплавов, с точки зрения сосуществования и взаимного влияния комплексных хлоридных группировок, образуемых в расплавленных смесях ионами  $\text{Li}^+$  и многовалентными катионами соответствующих металлов. При добавлении тяжелых катионов в расплав эвтектической смеси  $\text{LiCl-KCl}$  происходит образование менее подвижных по сравнению с индивидуальными ионами комплексных хлоридных анионов. Это приводит к уменьшению концентрации носителей тока  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  и, особенно,  $\text{Cl}^-$ , и снижению в результате этого электропроводности расплава, что мы и наблюдаем экспериментально, рис. 2–4.

Чем сильнее взаимодействие в системе, тем больше в ней отклонения молярной электропроводности от аддитивности. Наибольшие отклонения зафиксированы нами у расплавленных смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{MCl}_3$ , трехвалентные катионы  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{U}$ ) которых обладают наибольшим ионным потенциалом (отношением заряда к радиусу) по сравнению с двух- и однозарядными катионами кадмия, стронция и щелочных металлов и образуют наиболее прочные комплексы.

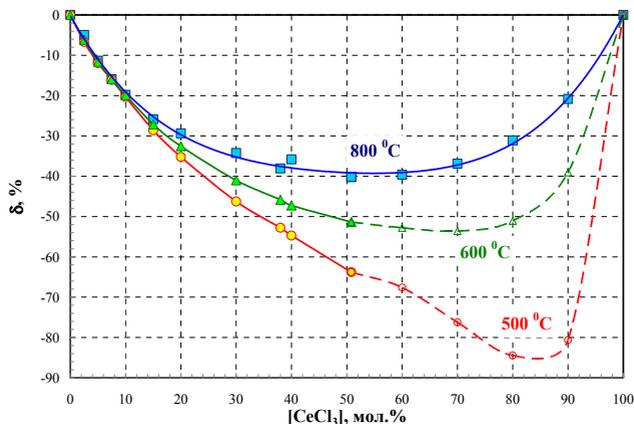


Рисунок 5. Относительное отклонение молярной электропроводности от аддитивности расплавленных смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{ЭВТ}} - \text{CeCl}_3$ .

### Список литературы

1. Salyulev A., Potapov A., Shishkin V., Khokhlov V. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 182. P. 821–826.
2. Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V., Shishkin V. // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 257. P. 510–515.
3. Kochedykov V.A., Khokhlov V.A. // *J. Chem. Eng. Data*. 2017. V. 62. P. 44–51.
4. Potapov A.M., Rycerz L., Gaune-Escard M. // *Z. Naturforsch.* 2007. V. 62a. P. 431–440.
5. Потапов А.М. // *Расплавы*. 2005. № 3. С. 15–28.
6. Потапов А.М., Коростелева Н.Г. // *Расплавы*. 2006. № 2. С. 21–29.