

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОЖНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ (LiCl – KCl)_{эвт}

А.Б. Салюлев, А.М. Потапов*, В.Ю. Шишкин, В.А. Хохлов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: A.Potapov_50@mail.ru

В настоящее время одной из существенных проблем атомной энергетики является переработка отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ). Пироэлектрохимия является наиболее перспективным способом переработки. Она включает в себя анодное или химическое растворение таблеток ОЯТ в расплав (LiCl-KCl)_{эвт} с последующим электрохимическим отделением U, Pu, PЗМ и других компонентов [1]. При этом образуются сложные смеси эвтектики LiCl-KCl с хлоридами элементов, содержащихся в ОЯТ. Свойства таких смесей на настоящий момент изучены недостаточно.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности квазибинарных и многокомпонентных расплавленных смесей (LiCl-KCl)_{эвт} - CeCl₃, (LiCl-KCl)_{эвт} - NdCl₃, (LiCl-KCl)_{эвт} - UCl₃, (LiCl-KCl)_{эвт} - CeCl₃ + NdCl₃ и (LiCl-KCl)_{эвт} - CeCl₃ + NdCl₃ + UCl₃. Предполагается, что эти данные станут экспериментальной основой для создания модели, позволяющей рассчитывать электропроводность расплавов произвольного состава, образующихся при переработке нитридного ОЯТ.

Измерения проводили в кварцевых ячейках капиллярного типа с платиновыми электродами. Постоянная ячейки была $\sim 91 \text{ см}^{-1}$. Смесей с CeCl₃ и NdCl₃ были изучены до 40 мол.% LnCl₃, а смеси с трихлоридом урана - до 10.45 мол.% UCl₃. Минимальная температура измерений была на 5-40 градусов ниже температуры ликвидуса, а максимальная - около 620 °С.

В работе использовали высокочистые безводные хлориды щелочных и редкоземельных металлов. Смесь (LiCl-KCl)_{эвт} - 30 мол.% UCl₃ получали по реакции: $3\text{PbCl}_2 + 2\text{U} = 2\text{UCl}_3 + 3\text{Pb}$ непосредственно в расплаве LiCl-KCl при 515°С. Далее этот плав разбавляли для получения нужной концентрации UCl₃. Более подробно методика подготовки солей, конструкция ячейки и порядок проведения опытов описаны в [2-4]. Суммарная погрешность определения электропроводности не превышала 1%.

Политермы удельной электропроводности некоторых из исследованных нами систем показаны на рисунках 1-3. Во всех случаях электропроводность уменьшается при понижении температуры и повышении концентрации MCl₃ (M = Ce, Nd, U) или их суммарной концентрации в расплавленных смесях.

Для примера на рисунках 4-5 приведены изотермы электропроводности расплавов квазибинарной (LiCl-KCl)_{эвт} - NdCl₃ и квазитернарной (LiCl-KCl)_{эвт} - CeCl₃ + NdCl₃ + UCl₃ систем.

Как видно из рисунка 5, электропроводность расплава на основе эвтектики LiCl-KCl, содержащей трихлориды лантанидов и урана, почти линейно

уменьшается в зависимости от суммарной концентрации добавленных трихлоридов и практически не зависит от состава смеси.

Это, по-видимому, обусловлено близостью фундаментальных характеристик (радиуса, ионного потенциала) трехзарядных ионов лантанидов и урана, а также одинаковым составом и структурой образуемых ими в расплавах комплексных хлоридных анионных группировок.

В практическом плане эта закономерность позволяет предсказать электропроводность более сложных по составу расплавленных композиций, содержащих хлориды актининов и лантанидов в технологически важном концентрационном интервале.

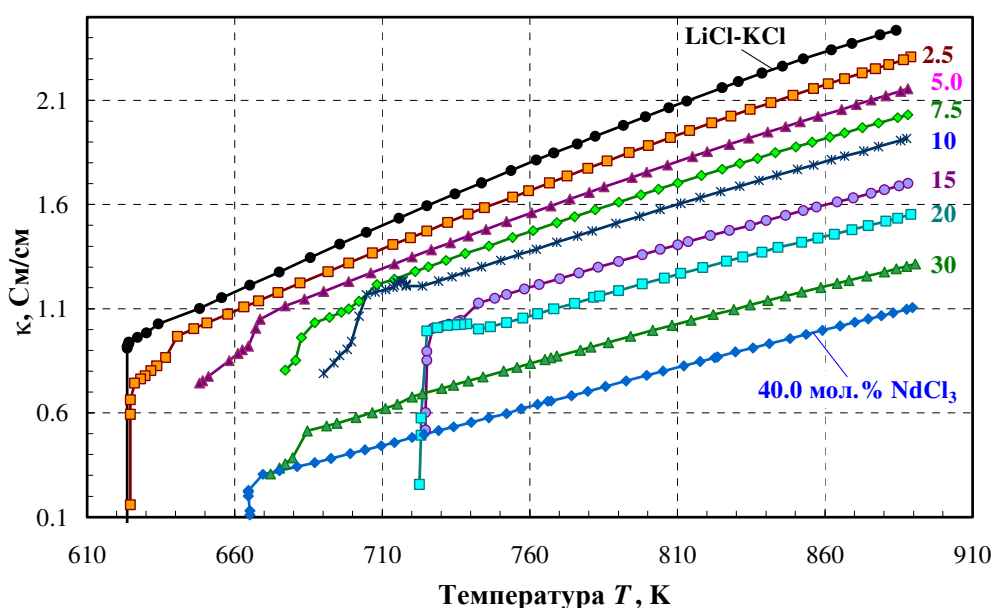


Рисунок 1. Температурная зависимость удельной электропроводности смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{NdCl}_3$.

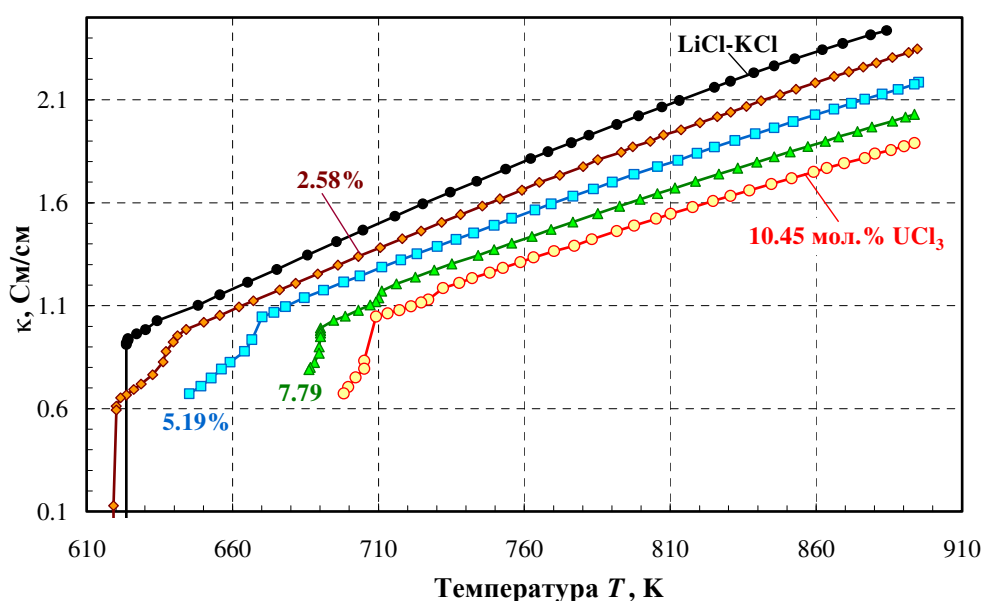


Рисунок 2. Температурная зависимость удельной электропроводности смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{UCl}_3$.

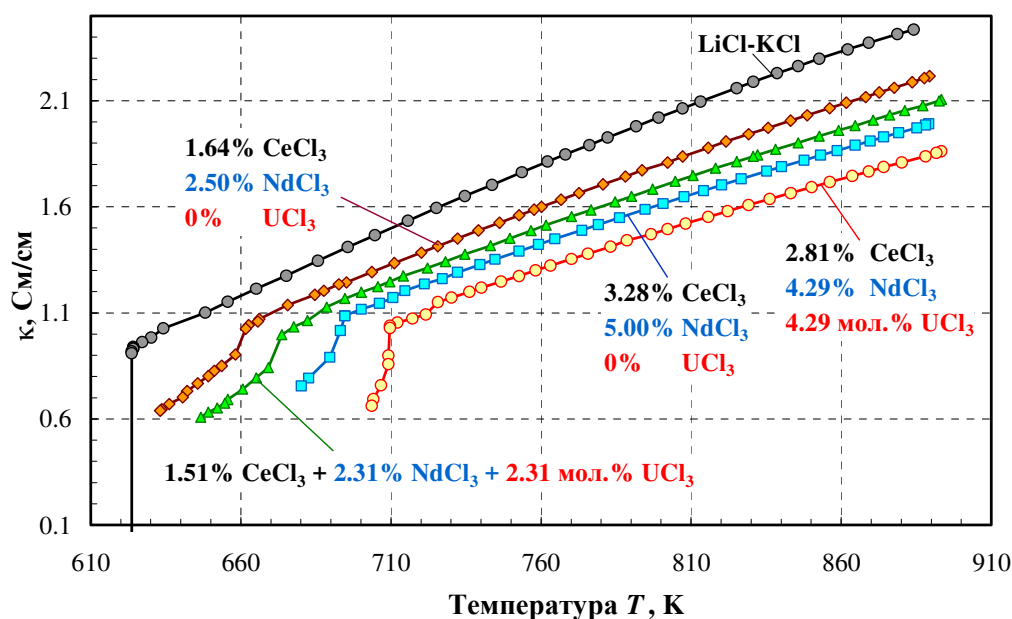


Рисунок 3. Температурная зависимость удельной электропроводности смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{CeCl}_3 + \text{NdCl}_3 + \text{UCl}_3$.

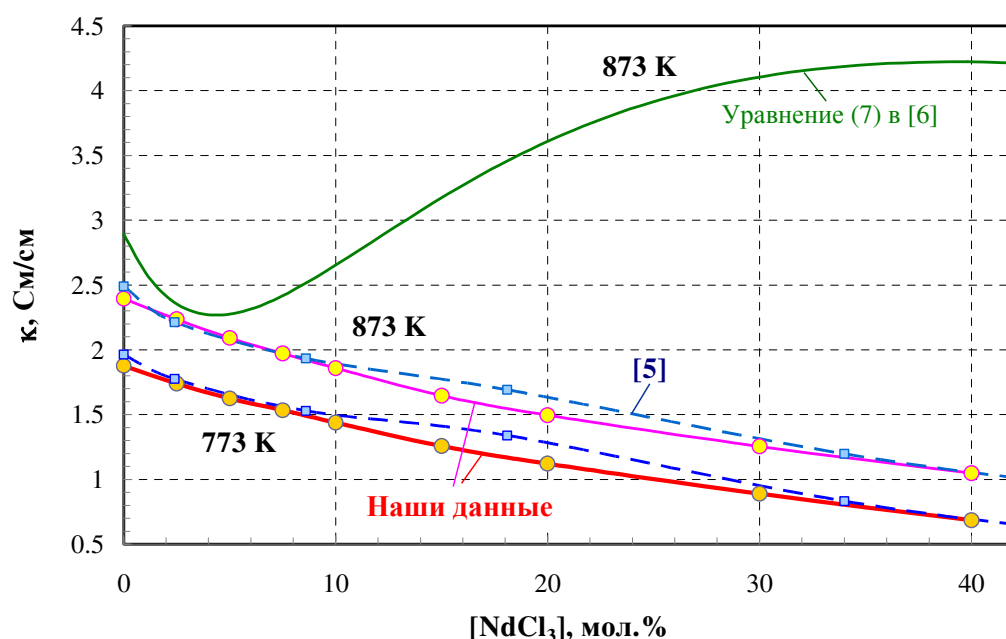


Рисунок 4. Концентрационная зависимость удельной электропроводности расплавленных смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{NdCl}_3$.

Полученные новые результаты интерпретированы с точки зрения сосуществования и взаимного влияния комплексных хлоридных группировок, образуемых в расплавленных смесях ионами Li^+ и многовалентными катионами соответствующих металлов. Так при добавлении тяжелых катионов в расплав эвтектической смеси LiCl-KCl происходит образование менее подвижных по сравнению с индивидуальными ионами комплексных хлоридных анионов, содержащих в среднем около 7 сильно связанных с катионом трехвалентного металла ионов хлора [7, 8]. Это приводит к уменьшению концентрации

носителей тока Li^+ , K^+ и, особенно, Cl^- , и снижению в результате этого электропроводности расплава, что мы и наблюдаем экспериментально, рисунки 1-5.

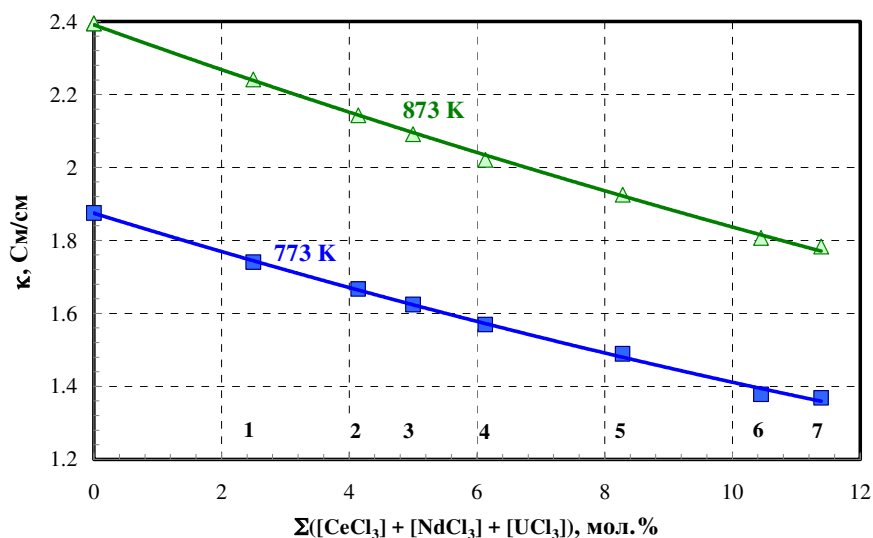


Рисунок 5. Изменение удельной электропроводности расплавленной смеси $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}$ в зависимости от общей концентрации CeCl_3 , NdCl_3 , UCl_3 . 1 - (2.50 мол. % CeCl_3 + 0 % NdCl_3 + 0 % UCl_3); 2 - (1.64 мол. % CeCl_3 + 2.50 мол. % NdCl_3 + 0 % UCl_3); 3 - (0 + 5.00 + 0); 4 - (1.51 + 2.31 + 2.31 мол. % UCl_3); 5 - (3.28 + 5.00 + 0); 6 - (0 + 0 + 10.45); 7 - (2.81 + 4.29 + 4.29).

Работа выполнена при частичной поддержке Российского министерства образования и науки, ФЦП проект № 14.607.21.0084.

Список литературы

1. Song K.-C., Lee H., Hur J.M., Kim J.G., Ahn D.H., Cho Y.Z. // Nucl. Eng. Tech. 2010. V. 42. P. 131–144.
2. Salyulev A., Potapov A., Shishkin V., Khokhlov V. // Electrochim. Acta. 2015. V. 182. P. 821–826.
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. Ковалевский А.В., Шишалов В.И. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 10. С. 2597–2599.
6. Yifeng Z., Dianpeng S., Xuenbing H., Shulan W. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1995. V. 68. P. 1115–1118.
7. Okamoto Y., Yaita T., Shiwaku H., Suzuki S., Madden P.A. // Speciation Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources: Workshop Proceedings. Karlsruhe, Germany. 18-20 September 2006. P. 35–44.
8. Matsuura H., Watanabe S., Sakamoto T., Kanuma T., Naoi K., Hachio M., N. Kitamura M., Akatsuka H., Adya A.K., Honma T., Uruga T., Umesaki N. // J. Alloys and Compounds. 2006. V. 408–412. P. 80–83.