

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО Ga-In СПЛАВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ УРАНА И ЛАНТАНА В СИСТЕМЕ «ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ – РАСПЛАВЛЕННАЯ СОЛЬ»

В.В. Смоленский^{1,2*}, А.В. Новоселова^{1,2}, В.А. Волкович²,
В.Н. Докутович¹, Я.М. Лукьянова³, А.Г. Осипенко³

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

³АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Димитровград, Россия

*e-mail: smolenski.valeri@gmail.com

Пирохимическая технология разделения продуктов деления в системе «жидкий металл – расплавленная соль» является одним из перспективных методов переработки отработавшего ядерного топлива инновационных замкнутых топливных циклов будущего. Она включает в себя электрорафинирование или восстановительную экстракцию для выделения основных продуктов деления и отделения их от осколочных элементов.

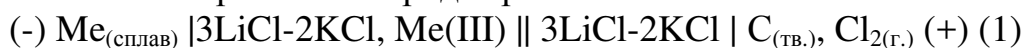
В ряду низкоплавких металлов $Al > Ga > Sn > Bi > In > Zn > Cd$ коэффициенты разделения актинидов и лантаноидов существенно падают от Al к Cd. Кадмий в настоящее время используется для коммерческой переработки отработавшего ядерного топлива в США (проект Айдахо). Он совместим с низкоуглеродистыми сталями, имеет высокую летучесть паров при высоких температурах, но обладает низкими коэффициентами разделения. Алюминий имеет высокую температуру плавления (933,52 К) и низкую совместимость с конструкционными материалами. Галлий стоит после алюминия в вышеприведенном ряду. Он является рассеянным элементом и поэтому дорог для промышленного использования. Перспективным направлением считается применение галлия в сплавах с другими элементами, например, с индием. В связи с этим использование биметаллических Ga-In сплавов является очень перспективным.

Цель настоящих исследований состояла в определении влияния состава биметаллического сплава на величину коэффициента разделения пары U/La в зависимости от температуры.

Для работы использовали хлориды лития (Sigma-Aldrich >99,95%) и калия (квалификации ХЧ). Хлорид лития применяли без предварительной очистки. Хлорид калия длительное время сушили под вакуумом при медленном подъеме температуры, затем плавил в атмосфере инертного газа и далее подвергали очистке от кислородсодержащих примесей методом направленной кристаллизации. Для получения эвтектических смесей заданного состава исходные компоненты сплавляли в необходимом соотношении. Расчетные навески безводного хлорида лантана (Sigma-Aldrich >99,99%) вводили в

расплав во время опыта, а уран – анодным растворением металла перед началом эксперимента.

Для определения температурных зависимостей условных стандартных потенциалов сплавов использовали метод потенциометрии при нулевом токе. Опыты проводили в кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного аргона с помощью потенциостата – гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N с программным обеспечением NOVA 1.11. Измерения осуществляли в гальванической ячейке (1) в интервале температур 723–823 К относительно хлорного электрода сравнения:



Для определения состава сплавов их растворяли в смеси азотной и хлористоводородной кислот. Полученные растворы анализировали на приборе ICP-MS.

Значения условного стандартного потенциала сплава рассчитывали по уравнению Нернста (2) [1]:

$$E_{\text{Me(сплав)}} = E_{\text{Me(сплав)}}^{**} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Me(III)}}}{x_{\text{Me(сплав)}}}, (2)$$

где $E_{\text{Me(сплав)}}$ – равновесный потенциал сплава, В; $E_{\text{Me(сплав)}}^{**}$ – условный стандартный потенциал сплава, В; n – число электронов; $C_{\text{Me(III)}}$ – концентрация ионов металла в растворителе в мольных долях; $x_{\text{Me(сплав)}}$ – концентрация атомов металла в сплаве в мольных долях.

Изменение условных стандартных потенциалов сплавов в зависимости от температуры рассчитывали методом наименьших квадратов. Полученные зависимости аппроксимируются следующими выражениями:

$$E_{\text{La(Ga)}}^{**} = -2,851 + 5,18 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad \text{В} \quad [1] (3)$$

$$E_{\text{La(Ga-20мас. \% In)}}^{**} = -(2,906 \pm 0,003) + (5,70 \pm 0,60) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,002 \quad \text{В} [2] (4)$$

$$E_{\text{La(Ga-40мас. \% In)}}^{**} = -(3,357 \pm 0,005) + (10,93 \pm 0,08) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,002 \quad \text{В} (5)$$

$$E_{\text{La(Ga-70мас. \% In)}}^{**} = -(3,401 \pm 0,004) + (10,80 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,004 \quad \text{В} (6)$$

$$E_{\text{La(In)}}^{**} = -3,081 + 6,25 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad \text{В} \quad [1] (7)$$

$$E_{\text{U(Ga)}}^{**} = -2,723 + 6,72 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad \text{В} \quad [1] (8)$$

$$E_{\text{U(Ga-20мас. \% In)}}^{**} = -(2,508 \pm 0,006) + (3,80 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,003 \quad \text{В} [2] (9)$$

$$E_{\text{U(Ga-40мас. \% In)}}^{**} = -(2,934 \pm 0,006) + (8,33 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,005 \quad \text{В} (10)$$

$$E_{\text{U(Ga-70мас. \% In)}}^{**} = -(2,950 \pm 0,008) + (7,32 \pm 0,13) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,006 \quad \text{В} (11)$$

$$E_{\text{U(In)}}^{**} = -2,921 + 6,12 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad \text{В} \quad [1] (12)$$

Эффективность электрохимического разделения металлов во время их осаждения на катоде, как правило, характеризуется величиной коэффициента разделения (Θ), который равен:

$$\Theta = \frac{C_{\text{La(III)}} x_{\text{U}}}{C_{\text{U(III)}} x_{\text{La}}}, (13)$$

где x_U, x_{Ln} – атомные мольные доли урана и лантана в сплаве; $C_{U(III)}, C_{La(III)}$ – ионные мольные доли U(III), La(III) в электролите.

Выражение для расчета коэффициента разделения пары La/U в расплаве 3LiCl-2KCl на жидком биметаллическом электроде описывается уравнением (14) [1]:

$$\lg \Theta = \frac{3F(E_2^{**} - E_1^{**})}{2,303RT}, \quad (14)$$

где E_1^{**} – условный стандартный потенциал лантана в жидкометаллическом сплаве, В; E_2^{**} – условный стандартный потенциал урана в жидкометаллическом сплаве, В.

Полученные результаты представлены в виде уравнений (15–19):

$$\lg \theta_{La-U(Ga)} = 2,33 + \frac{1935}{T} \quad (15)$$

$$\lg \theta_{La-U(Ga-20\text{мас.}\%In)} = -2,85 + \frac{6006}{T} \pm 0,02 \quad (16)$$

$$\lg \theta_{La-U(Ga-40\text{мас.}\%In)} = -3,97 + \frac{6421}{T} \pm 0,02 \quad (17)$$

$$\lg \theta_{La-U(Ga-70\text{мас.}\%In)} = -5,25 + \frac{6818}{T} \pm 0,02 \quad (18)$$

$$\lg \theta_{La-U(In)} = -0,20 + \frac{2419}{T} \quad (19)$$

Используя универсальный математический пакет Maple 17, были вычислены интерполяционные многочлены Ньютона, характеризующие изменение коэффициента разделения от состава биметаллического сплава в интервале температур 723-823 К. Полученная зависимость описывается следующим выражением и графически представлена в 3D формате на рисунке.

$$\lg \Theta_{La/U} = (1023 + 490,98C - 16,2C^2 + 0,22C^3 - 0,001C^4) / T + 2,87 - 0,53C + 0,02C^2 - 2 \cdot 10^{-4}C^3 + 1 \cdot 10^{-6}C^4 \quad (20)$$

Результаты исследований показывают, что уран в основном концентрируется в биметаллической фазе, в то время как лантан – в солевом расплаве. Полученные значения коэффициентов разделения пары La/U уменьшаются с увеличением концентрации индия в сплаве, при этом понижение температуры благоприятно сказывается на процессе сепарации. Величины коэффициентов разделения, полученные в сплаве на основе галлия, по сравнению с литературными данными на жидком кадмиевом электроде [1] отличаются друг от друга на 4-5 порядков.

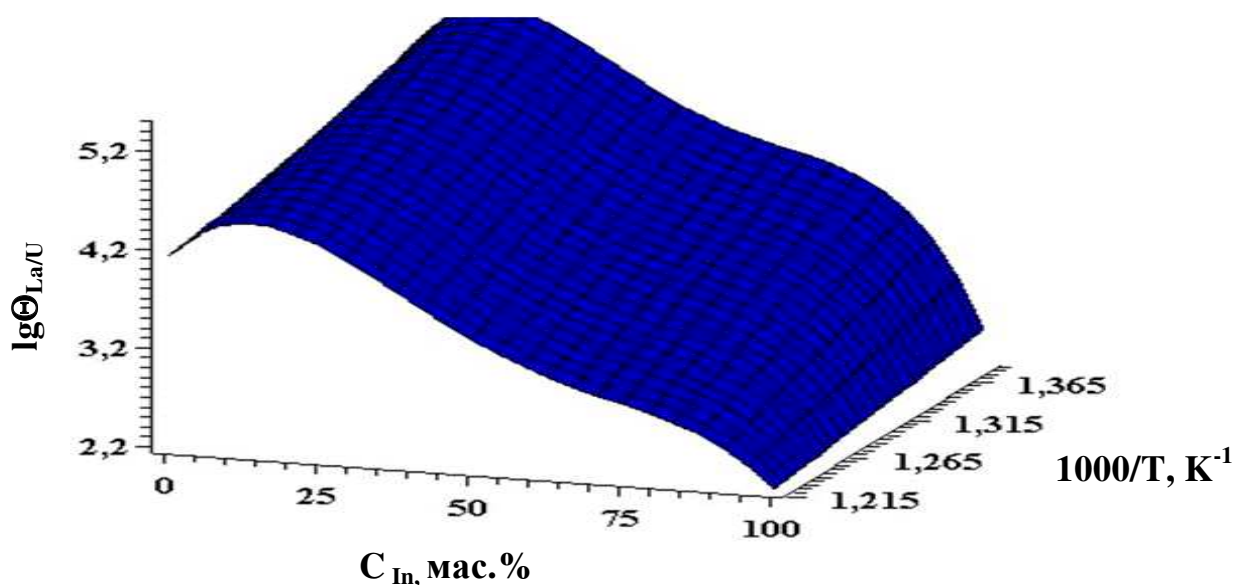


Рисунок. Зависимость коэффициента разделения пары La/U от обратной температуры и концентрации индия в биметаллическом сплаве.

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод о перспективности использования биметаллических сплавов на основе галлия в новых инновационных технологиях при электрохимической переработке отработавшего плотного ядерного топлива в галогенидных расплавах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00694.

Список литературы

1. *Лебедев В.А.* Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.
2. *Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Maershin A.* // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 145. P. 81–88.