

Задачей исследований является проверка в укрупненных масштабах режимов окислительного разрушения аммония, ранее отработанных в лабораторных условиях в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина. Суть обрабатываемого процесса заключается в окислении иона аммония азотной кислотой при повышенном давлении.

Механизм характеризуется сложным набором параллельно-сопряженных реакций, и в зависимости от исходных условий процесс может обладать значительным индукционным периодом [6].

1. Крамерс Х., Вестертерп К. Химические реакторы. Расчет и управление ими. М., Химия (1967).
2. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. М., Химия (1967).
3. Дидушинский Я. Основы проектирования каталитических реакторов. М., Химия (1972).
4. Денбиг К.Г. Теория химических реакторов. М., Наука (1968).
5. Долинин Н.П. Нагревательные элементы реакционных аппаратов. М., Машиностроение (1967).
6. Звонков И.Н., Костромин К.В., Ряпосов А.В., Дёмин Д.В., Блажева И.В., Фирсин Н.Г., Хомяков А.П. Испытания бака-реактора для разрушения солей аммония на выпарном стенде СвердловНИИхиммаш. Труды СвердловНИИхиммаш, вып. 21(85) (2014).

РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ГАДОЛИНИЯ, ГОЛЬМИЯ И ЭРБИЯ В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

Митенкова Е.А.^{*}, Саркисова А.С., Дедюхин А.С., Щетинский А.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

^{*}E-mail: ekaterina.mitenkova@gmail.com

EQUILIBRIUM POTENTIALS OF GADOLINIUM, HOLMIUM AND ERBIUM IN LITHIUM-POTASSIUM-CESIUM CHLORIDE EUTECTIC MELT

Mitenkova E.A.^{*}, Sarkisova A.S., Dedyukhin A.S., Shchetinskiy A.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

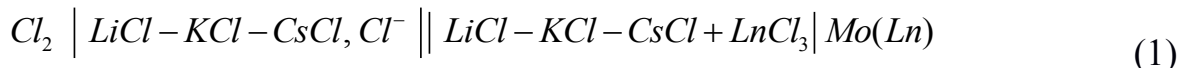
Formal standard electrode potentials of gadolinium, holmium and erbium were determined in (Li-K-Cs)Cl eutectic melt between 668-1013 K employing quasi-stationary potentiometric measurements. EMF was measured vs. chloride reference electrode. In addition, the enthalpy of mixing REE chlorides with the solvent melt was estimated.

Широкое использование редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных отраслях науки и техники предполагает наличие всесторонних знаний о свойствах РЗЭ в том числе и в расплавленных средах. Например, для разработки и совер-

шенствования пирохимических процессов с участием РЗЭ необходимы сведения о физико-химических характеристиках расплавов, содержащих эти элементы.

В данной работе были определены условные стандартные потенциалы для гадолиния, гольмия и эрбия в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития, калия и цезия относительно хлорного электрода сравнения.

Равновесный потенциал РЗЭ определяли методом квазистационарных потенциометрических измерений ЭДС гальванического элемента (1) относительно хлорного электрода сравнения.



Потенциометрию при нулевом токе проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке. В качестве рабочего электрода использовали инертный молибденовый электрод, на котором электролитически выделяли РЗЭ. Для измерения равновесного потенциала использовали потенциостат/гальваностат Autolab 302N с программным обеспечением GPES 4.9. После проведения кратковременного электролиза проводили выдержку с одновременным измерением ЭДС.

На полученной хронопотенциометрической кривой выделяли горизонтальный линейный участок и рассчитывали среднее значение потенциала на этом участке. Полученные значения соответствовали равновесным потенциалам Ln(III)/Ln относительно хлорного электрода сравнения в тройной эвтектике (Li-K-Cs)Cl_{эвт.}

Значения условного стандартного потенциал РЗМ рассчитывали по формуле (2):

$$E^*_{\text{Ln(III)/Ln}} = E_{\text{Ln(III)/Ln}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln[\text{Ln}^{3+}] \quad (2)$$

Температурные зависимости условного стандартного потенциала описываются уравнениями:

$$E^*_{\text{Gd(III)/Gd}} = -(3,42 \pm 0,01) + (5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ В (668–976К)} \quad (3)$$

$$E^*_{\text{Ho(III)/Ho}} = -(3,49 \pm 0,02) + (6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ В (807–978К)} \quad (4)$$

$$E^*_{\text{Er(III)/Er}} = -(3,35 \pm 0,02) + (4,44 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ В (751–976К)} \quad (5)$$

Полученные значения условных стандартных потенциалов РЗЭ позволяют рассчитать энергию Гиббса образования их трихлоридов из компонентов в данном расплаве по формуле (6).

$$\Delta G^*_{\text{LnCl}_3(\text{расн.})} = n \cdot F \cdot E^*_{\text{Ln(III)/Ln}} \quad (6)$$

$$\Delta G^*_{\text{GdCl}_3(\text{расн.})} = -(990 \pm 2) + (0,144 \pm 0,003) \cdot T, \text{ кДж/моль} \quad (7)$$

$$\Delta G^*_{\text{HoCl}_3(\text{расн.})} = -(1011 \pm 5) + (0,174 \pm 0,005) \cdot T, \text{ кДж/моль} \quad (8)$$

$$\Delta G^*_{\text{ErCl}_3(\text{расн.})} = -(970 \pm 5) + (0,128 \pm 0,006) \cdot T, \text{ кДж/моль} \quad (9)$$

Сопоставление рассчитанной энергии Гиббса образования со стандартной соответственно для каждого элемента позволяет оценить энтальпии смешения трихлоридов РЗЭ с солью-растворителем: $\overline{\Delta H}_{GdCl_3(cm)}^* = -77$ кДж/моль; $\overline{\Delta H}_{HoCl_3(cm)}^* = -91$ кДж/моль; $\overline{\Delta H}_{ErCl_3(cm)}^* = -67$ кДж/моль.

Величины тепловых эффектов смешения указывают на упрочнение связей между Ln^{3+} и Cl^- при растворении индивидуальных солей в $(Li-K-Cs)Cl_{эвт}$ за счёт образования комплексных группировок типа $[LnCl_6]^{3-}$.

ОЧИСТКА РЕГЕНЕРИРОВАННОГО УРАНА В R-КАСКАДАХ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ОТБОРОМ

Палкин В.А., Маслюков Е.В.*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: eugene_v_m@mail.ru

REPROCESSED URANIUM REFINEMENT IN THE MARC-CASCADES WITH INTERMEDIATE PRODUCT

Palkin V.A., Maslyukov E.V.*

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

A new method of reprocessed uranium refinement is proposed. The method is based on the calculation of the MARC cascade with intermediate product flow. According to the developed method calculations were made for MARC cascades based on different uranium isotopes. The best cascade was chosen using maximum flow criteria.

Природный уран используется в качестве исходного топлива для атомных энергетических станций. После облучения в реакторе топливо преобразуется в регенерированный уран, также играющий важную роль в ядерно-топливном цикле. Он характеризуется содержанием изотопа ^{235}U , концентрация которого обычно выше, чем в природном.

Основной проблемой использования регенерированного урана в ядерно-топливном цикле является наличие минорных изотопов $^{232}, ^{234}, ^{236}U$, которые невозможно отделить химическим путем. Два наиболее легких минорных изотопа высокорadioактивны, а тяжелый является поглотителем нейтронов, тем самым снижая качество топлива, произведенного из регенерированного урана. Таким образом, для сведения к минимуму радиационной опасности и улучшения качества топлива необходимо снижать концентрацию $^{232}, ^{234}, ^{236}U$ [1]. С этой целью можно применять каскадную технологию разделения гексафторида урана (UF_6) и операции разбавления.

Известные методики очистки регенерированного урана имеют ряд недостатков. Некоторые из них предполагают получение в каскаде смеси с содержанием