

**МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«УРАЛЬСКАЯ ГОРНАЯ ШКОЛА – РЕГИОНАМ»**

24-25 апреля 2017 года

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.791:546.815/.819:66.094.413-143

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ UN С $PbCl_2$ В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКИ
 $LiCl - KCl$ ПРИ 500 °С**

Смагина Е. С.¹, Потапов А. М.^{1,2}, Шишкин В. Ю.², Каримов К. Р.²

¹ Уральский государственный горный университет

² ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

В настоящее время наиболее перспективным топливом для ядерных реакторов считается нитридное топливо - смесь моноксидов урана и плутония [1-3]. Оно является вероятной заменой повсеместно используемого сейчас оксидного топлива.

Одновременно с разработкой самого топлива создаются научные основы его послереакторной переработки. Широко применяемая в настоящее время водная технология имеет ряд неустранимых недостатков. Первый из них это колоссальное количество жидких радиоактивных отходов, в основном, водных растворов. Поэтому для переработки нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в ряде стран изучается возможность использования пирометаллургических методов [4, 5]. То есть использовать в качестве растворителя не воду, а расплавленную соль, например, эвтектическую смесь $LiCl-KCl$, имеющую температуру плавления 352 °С.

Первым шагом при переработке ОЯТ должен быть его перевод в раствор, т.е. в расплавленную соль. Для этого могут применяться различные методы. Поскольку нитриды имеют электронную проводимость, их можно растворять электрохимически. Другой путь это хлорирование различными хлорирующими агентами: Cl_2 , HCl , CCl_4 и др. Кроме этого можно провести так называемое “мягкое хлорирование” с использованием хлоридов электроположительных металлов. Например:



На Рис. 1 показано изменение энергии Гиббса при протекании реакций (1) и (2). Как видно из рисунка ΔG реакции (2) имеет более отрицательное значение.

Целью настоящей работы было изучение кинетики взаимодействия моноксида урана с хлоридом свинца в среде расплавленной эвтектики $LiCl - KCl$ при 500 °С.

Опыты проводили в кварцевой пробирке наружным диаметром $\varnothing 58$, заполненной очищенным аргоном. В пробирку помещали стеклоглеродный тигель, в котором находился расплав $LiCl - KCl + 14.6$ вес.% $PbCl_2$. По достижении 500 °С в расплав опускали на Мо-подвесе образец UN и выдерживали в таком состоянии около 70 часов. Периодически из расплава капилляром отбирали пробы массой 0.2-0.3 г.

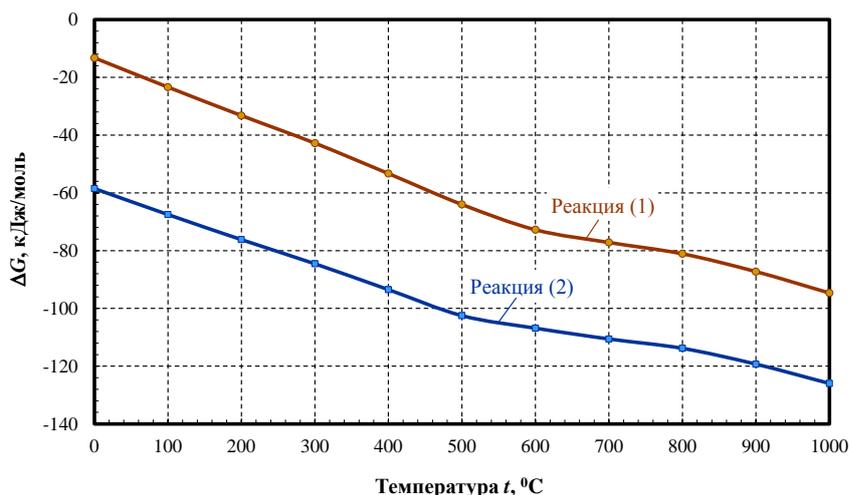


Рисунок 1 - Изменение энергии Гиббса при протекании реакций (1) и (2). Расчет выполнен в предположении, что коэффициенты активности всех веществ $\gamma = 1$.

Результаты показаны на Рис. 2. По мере протекания реакции (2) концентрация $PbCl_2$ в расплаве уменьшается, а концентрация UCl_3 пропорционально увеличивается. Реакция в основном завершается примерно через 12 часов. Далее, с учётом разброса точек, нельзя с уверенностью сказать меняется ли концентрация компонентов. Она остается примерно на одном уровне. По результатам анализов оказалось, что степень конверсии UN в UCl_3 составила $\sim 80\%$.

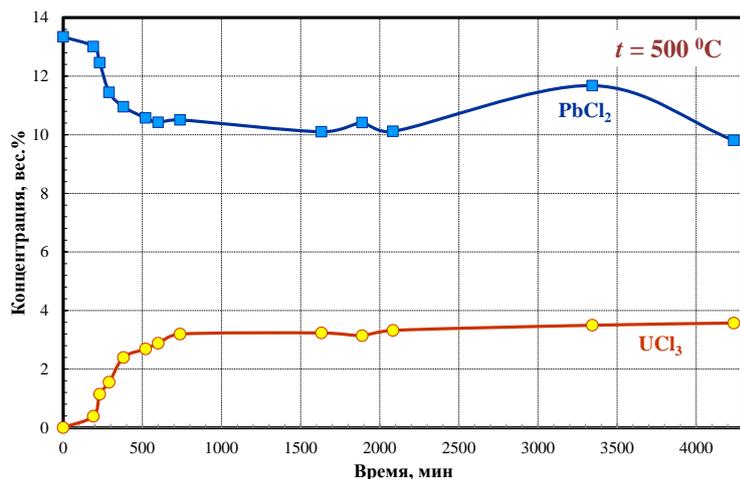


Рисунок 2 - Изменение концентраций $PbCl_2$ и UCl_3 в расплаве LiCl - KCl при протекании реакции (2)

Таким образом, показано, что мононитрид урана можно переводить в расплав по реакции взаимодействия с $PbCl_2$. Однако степень конверсии $\sim 80\%$ недостаточна для практических целей и требуется подбор условий реакции для увеличения степени конверсии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013 - 240 с.
2. Jaques B., Butt D.P., Marx B.M., Hamdy A.S., Osterberg D., Balfour G. Synthesis and characterization of actinide nitrides. Global 2007, Boise, Idaho, September 9-13, (2007) pp.591-596.
3. Адамов Е.О. и др. Концептуальные положения стратегии развития ядерной энергетики России в перспективе до 2100 г. Атомная энергия (2012) 112 № 6, с.319-331.
4. Satoh T., Iwai T., Arai Y. Electrolysis of burnup-simulated uranium nitride fuels in LiCl-KCl eutectic melts. J.Nucl.Sci.Tech. (2009) 46 № 6, p.557-563.
5. Koyama T., Sakamura Y., Iizuka M., Kato T., Murakami T., Glatz J.-P. Development of pyro-processing fuel cycle technology for closing actinide cycle. Procedia Chemistry (2012) 7 pp.772-778.

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СИСТЕМ С СИЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ. СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ РАСПЛАВА LiCl - KCl

Шарина М. В.¹, Потапов А. М.^{1,2}, Салюлев А. Б.², Шишкин В. Ю.²

¹ Уральский государственный горный университет

² ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

В настоящее время в ряде стран разрабатывается технология пирохимической переработки нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1-3]. Пирохимия означает высокотемпературную химию с использованием расплавленных солей в качестве среды для проведения химических и электрохимических процессов. Для целей переработки ОЯТ наиболее широко применяется расплавленная эвтектика LiCl-KCl. Нитридное ОЯТ представляет собой твёрдые таблетки, которые на первом этапе растворяют в расплаве LiCl-KCl. При этом образуются многокомпонентные расплавы (LiCl-KCl)_{эвт.}, содержащие хлориды редкоземельных металлов, UCl₃, PuCl₃ и ряд других хлоридов.

Целью настоящей работы является выработка подхода к оценке электропроводности вышеупомянутых сложных расплавленных смесей.

Электропроводность является сильно неаддитивным свойством. Аддитивная сумма электропроводностей компонентов, образующих смесь, может отклоняться от реальных значений на несколько десятков процентов, а иногда и более. Для примера на рисунке 1 показана электропроводность расплавленной смеси (LiCl-KCl)_{эвт.} - NdCl₃. Расхождения между экспериментальными и аддитивными значениями достигают почти 60%. Если для расчета электропроводности смесей использовать уравнение Маркова [4], то расхождения уменьшаются, но всё же остаются на уровне 20-22%. Уравнение Маркова применимо для систем со слабым взаимодействием, в то время как смесь (LiCl-KCl)_{эвт.} - NdCl₃ является, несомненно, системой с сильным взаимодействием. Ионы Nd³⁺ обладают большим ионным потенциалом (отношение заряда к радиусу) и образуют прочные комплексы NdCl₆³⁻, которые с повышением концентрации NdCl₃ переходят в сеточную структуру с сохранением локальной октаэдрической координации ионов неодама [5].

Мы предлагаем для расчета электропроводности сложных смесей использовать в качестве исходных данные по бинарным или квазибинарным смесям. По многим квазибинарным смесям типа (LiCl-KCl)_{эвт.} - LnCl₃ (Ln - лантаниды) уже имеются экспериментальные данные. Поэтому, чтобы рассчитать электропроводность смеси, например, (LiCl-KCl)_{эвт.} + CeCl₃ + NdCl₃ следует суммировать электропроводность систем ((LiCl-KCl)_{эвт.} + CeCl₃) и ((LiCl-KCl)_{эвт.} + NdCl₃). Такие смеси будут смесями с очень слабым взаимодействием, для которых аддитивная электропроводность будет незначительно отличаться от реальной.

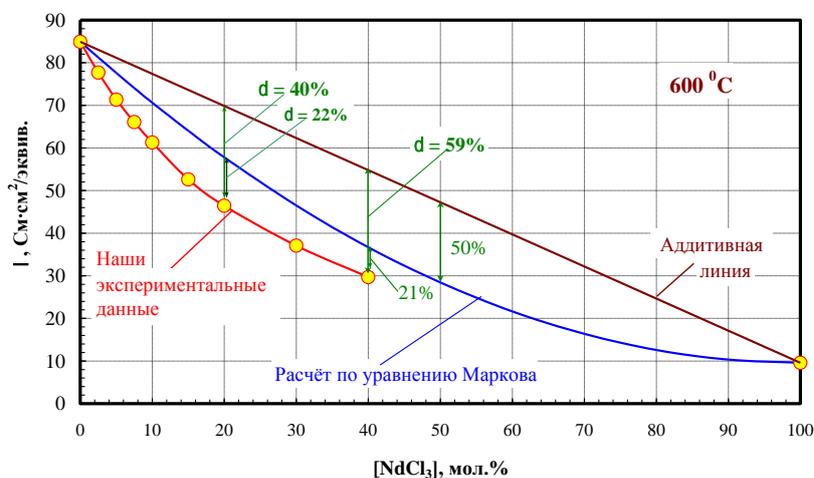


Рисунок 1 - Эквивалентная электропроводность расплава (LiCl-KCl)_{эвт.} - NdCl₃

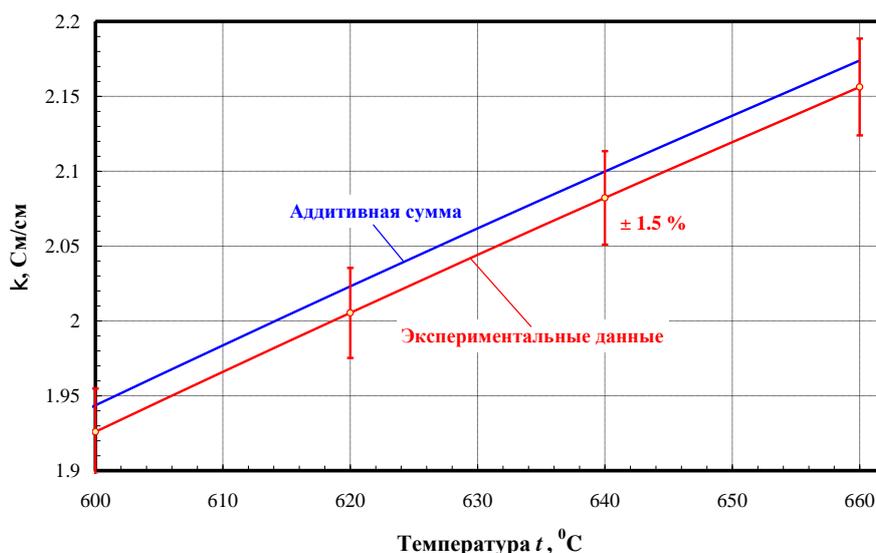


Рисунок 2 - Удельная электропроводность расплава $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} + 3.28$ моль.% $\text{CeCl}_3 + 5.0$ мол.% NdCl_3 .

На рисунке показана величина экспериментальной погрешности определения электропроводности $\pm 1.5\%$.

Пример такого расчета приведен на рисунке 2. Как видно из рисунка аддитивная электропроводность, рассчитанная вышеописанным способом, совпадет с экспериментальной в пределах погрешности эксперимента. Предложенный метод расчета проверен на ряде смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}$ с CeCl_3 , NdCl_3 и UCl_3 . Во всех случаях расхождения расчетных и экспериментальных значений не превышает суммарной погрешности эксперимента.

Таким образом, предложена методика расчета электропроводности сложных смесей. Её надёжность проверена на ряде расплавленных смесей на основе $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}$, содержащей CeCl_3 , NdCl_3 и/или UCl_3 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Song K.-C., Lee H., Hur J.-M., Kim J.-G., Ahn D.-H., Cho Y.-Z. Status of pyroprocessing technology development in Korea. Nucl.Eng.Techn. (2010) 42 № 2, pp.131-144.
2. Uozumi K., Sakamura Y., Kinoshita K., Hijikata T., Inoue T., Koyama T. Development of pyropartitioning process to recover minor actinide elements from high level liquid waste. Energy Procedia (2011) 7 pp.437-443.
3. Адамов Е.О. и др. Концептуальные положения стратегии развития ядерной энергетики России в перспективе до 2100 г. Атомная энергия (2012) 112 № 6, с.319-331.
4. Марков Б.Ф., Шумина Л.А. О концентрационной зависимости электропроводности бинарных солевых расплавов. ДАН СССР (1956) 110 № 3, с.411-413.
5. Papatheodorou G.N. The structure of molten rare earth chlorides. Progress in Molten Salts Chemistry 1. Proc. Euchem 2000 Conf. on Molten Salts in honour of the 60th birthday of prof. Niels J.Bjerrum (Oct. 6, 2000). Karrebaeksminde, Denmark, Aug.20-25, 2000. Pp. 65-70.

ОЦЕНКА ПЛОТНОСТИ РАСПЛАВЛЕННОГО $ZnCl_2$ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Кулешова А. И.¹, Асадов О. И.¹, Потапов А. М.^{1,2}, Салюлев А. Б.²

¹ Уральский государственный горный университет

² ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Плотность расплавленных солей обычно описывают линейными уравнениями вида:

$$d = a + b \cdot T, \quad (1)$$

где d - плотность; T - температура; a , b - константы.

Это вполне естественно следует из того факта, что измерения для большинства солей выполнены в относительно узких температурных интервалах, 100-200 градусов [1].

Целью настоящей работы является разработка методики экстраполяции имеющихся экспериментальных данных по плотности до высоких температур, в том числе превышающих температуру кипения.

Линейные уравнения (1), казалось бы, наиболее удобны для экстраполяции. Однако линейная экстраполяция оправдана лишь в относительно коротком интервале температур (~100 градусов). В широких интервалах плотность зависит от температуры нелинейно, при высоких температурах она убывает быстрее, чем по линейному закону.

В настоящей работе для “далеких” экстраполяций плотности предлагается использовать уравнение Рэкета [2, 3]:

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

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

Константы A и B рассчитывают по двум известным значениям плотности. По мнению авторов монографии [3] погрешность оценки плотности по уравнению (2) не превышает $\pm 0.5\%$, что сравнимо с точностью её экспериментального определения.

Для проверки надежности уравнения (2) мы воспользовались данными по расплаву $BiCl_3$, плотность которого измерена во всем диапазоне жидкого состояния от температуры плавления (T_m) и до критической температуры ($T_{cr.}$) [4, 5]. Согласно [4]:

$$d(BiCl_3) = 5.0179 - 2.2 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ г/см}^3, \quad \Delta t = 250 - 450 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (3)$$

Для расчета констант A и B в уравнении (2) нужны две точки. Их можно рассчитать из уравнения (3): $d(BiCl_3) = 3.867$ при 523 К и 3.427 г/см³ при 723 К. Критическая температура $T_{cr.}(BiCl_3) = 1178$ К [5]. Используя эти данные, нами была получена температурная зависимость для плотности расплавленного $BiCl_3$ пригодная для экстраполяции до критической температуры. Было установлено, что максимальная разница между расчетными и экспериментальными данными достигает 3% вблизи $T_{cr.}$, а при $T < 1070$ К разница менее 1%. Таким образом, уравнение (2) пригодно для дальних экстраполяций плотности в область высоких температур. Следует отметить, что точность экстраполяции наибольшим образом зависит от точности определения наклона в зависимости (1), т.е. коэффициента b .

Мы впервые измерили удельную электропроводность расплавленного $ZnCl_2$ в очень широком интервале температур (от точки плавления до 1148 °С) [6]. Для определения молярной электропроводности необходимо знать плотность этого расплава. Согласно [1]:

$$d(ZnCl_2) = 2.8375 - 5.293 \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ г/см}^3, \quad \Delta t = 317 - 557 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (4)$$

В данном случае экстраполяция производится на 591 градус. Процедура преобразования уравнения (4) к виду (2) описана выше. Отметим только, что по одной из методик, описанных в [3], мы получили $T_{cr.}(ZnCl_2) = 1690$ К, что на 3% выше оценочного значения 1637 К, приводимого в справочнике [7].

Результирующее уравнение для плотности расплавленного $ZnCl_2$:

$$d(ZnCl_2) = 1.180874 \cdot 0.423464^{-(1-T/1690)^{2/7}}, \text{ г/см}^3 \quad (5)$$

На рисунке 1 сопоставлены результаты экстраполяции плотности жидкого $ZnCl_2$.

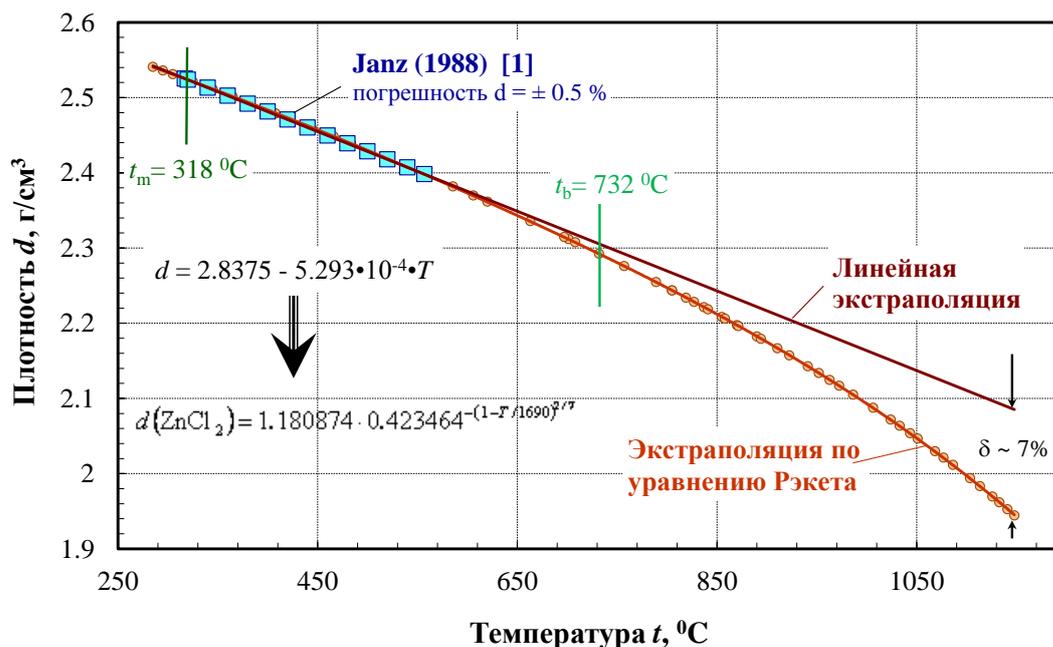


Рисунок 1 - Плотность расплавленного ZnCl_2 . Экспериментальные и расчетные экстраполированные данные. t_m и t_b - температуры плавления и кипения ZnCl_2 , соответственно

Как видно из рисунка при максимальной температуре разница между значениями, полученными экстраполяцией по уравнениям (4) и (5) достигает около 7%, что намного превосходит экспериментальную погрешность $\pm 0.5\%$. Отметим важное обстоятельство. Мы провели расчет, используя $T_{cr}(\text{ZnCl}_2) = 1690$ К (наша оценка) и $T_{cr}(\text{ZnCl}_2) = 1637$ К [7]. Максимальная разница, которая достигается при максимальной температуре составила менее 1%. Подобная же ситуация наблюдается и для других солей. Таким образом, уравнение (2) в математическом смысле обладает высокой устойчивостью по отношению к выбору величины T_{cr} . То есть слабо зависит от этой величины. Это существенное достоинство, т.к. критическую температуру трудно определять экспериментально и часто приходится оценивать.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Janz, G. J. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts. J. Phys. Chem. Ref. Data (1988) 17, Supl. No 2.
2. Rackett, H.G. Equation of state for saturated liquids. J. Chem. Eng. Data (1970) 15, p. 514-517.
3. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений, 2-е изд., СПб: Химия, 1996. - 312 с.
4. Keneshea, F. J.; Cubicciotti D. Volume effects on mixing in the liquid Bi-BiCl₃ system. J. Phys. Chem. (1958) 62, p. 843-847.
5. Johnson, J. W.; Cubicciotti, D. The critical temperature and coexistence curve for bismuth chloride. J. Phys. Chem. (1964) 68, p. 2235-2239.
6. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of molten ZnCl_2 at temperature as high as 1421 K. Z. Naturforsch. (2015) 70A, p. 133-134.
7. Yaws, C. L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. William Andrew: Norwich, 2008.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ $L_N Sr_2 Cu Ti O_{6+\delta}$ ($L_N = Nd, Pr$)

Деева Ю. А.^{1,2}, Чупахина Т. И.^{2,3}, Мельникова Н. В.¹, Яковлева Е. А.¹

¹ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

²ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

³Уральский государственный горный университет

Диэлектрическая проницаемость является одним из основных параметров вещества, используемого при разработке емкостных устройств, в связи с чем применение материалов с высокой диэлектрической проницаемостью позволяет существенно снизить их физические размеры.

Синтез твердых растворов $LnSr_2CuTiO_{6+\delta}$ ($Ln=Nd, Pr$), осуществляли по прекурсорной методике, используя в качестве исходных реагентов $Sr(NO_3)_2$, $Ti(i-OC_3H_7)_4$, CuO , Nd_2O_3 и Pr_6O_{12} . Оксиды растворяли, смешивали и добавляли 1.25 – кратный избыток глютаминовой кислоты. Процесс пиролиза осуществляли при 460°C до выпаривания воды и возгорания реакционной массы. Продукты, полученные после сгорания органической составляющей, выдерживали 5 часов при 670°C, затем прессовали в таблетки и прокаливали 8 ч при температуре 1060°C.

Состав полученных образцов контролировали при помощи автодифрактометра марки Shimadzu XRD-7000 S с выдержкой 5 сек в точке. Обработка рентгенограмм осуществлялась по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения FULLPROF-2015.

Представлены экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы оксидов $NdSr_2CuTiO_{6+\delta}$ (Рисунок 1) и $PrSr_2CuTiO_{6+\delta}$ (Рисунок 2).

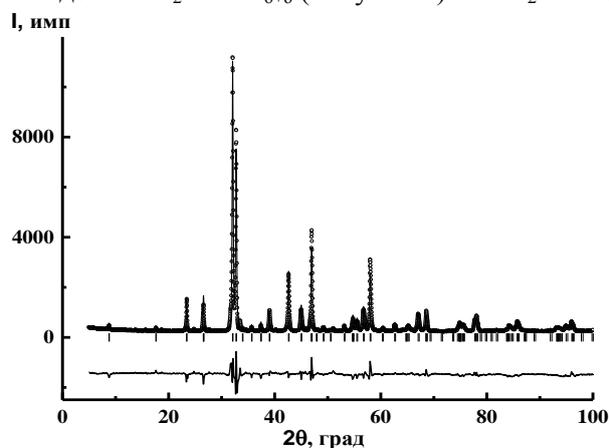


Рисунок 1 – Дифрактограмма оксида $NdSr_2CuTiO_{6+\delta}$

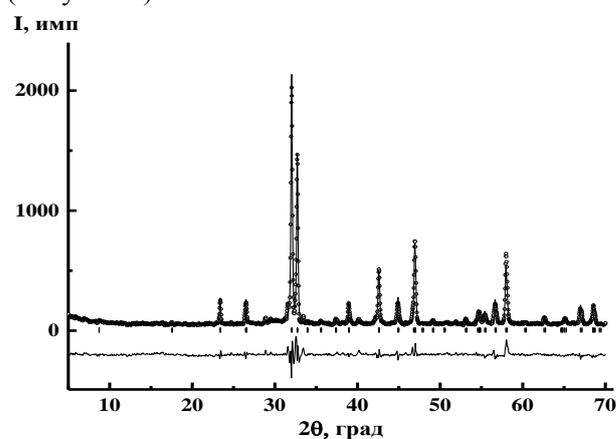


Рисунок 2 – Дифрактограмма оксида $PrSr_2CuTiO_{6+\delta}$

На полученных дифрактограммах $NdSr_2CuTiO_{6+\delta}$ и $PrSr_2CuTiO_{6+\delta}$ отсутствуют рефлексы посторонних фаз, теоретическая и экспериментальная дифрактограммы совпали.

На рисунке 3 и 4 представлены РЭМ – снимки поверхности керамических образцов $NdSr_2CuTiO_{6+\delta}$ и $PrSr_2CuTiO_{6+\delta}$. Видно, что образец $NdSr_2CuTiO_{6+\delta}$ является газоплотным, а $PrSr_2CuTiO_{6+\delta}$ содержит магистральные поры.

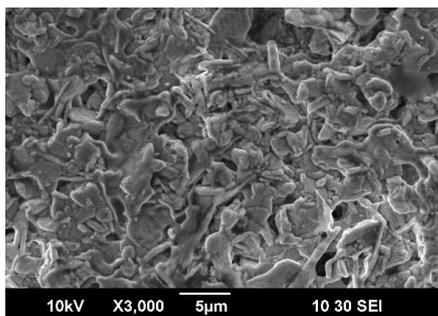


Рисунок 3 – РЭМ – снимок $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6+\delta}$

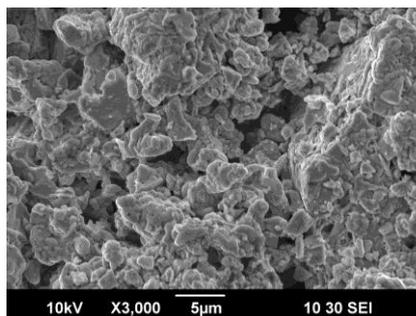


Рисунок 4– РЭМ – снимок $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6+\delta}$

Исследована зависимость диэлектрической проницаемости образцов $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Pr}$) (Рисунок 5) от частоты в интервале от 1 Гц до 32 МГц.

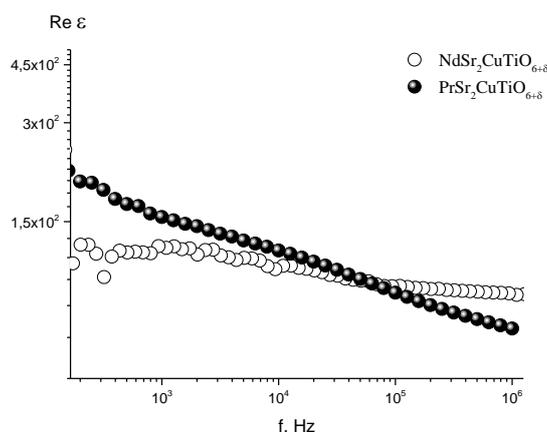


Рисунок 5 – График зависимости диэлектрической проницаемости образцов $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Pr}$) от частоты

Для образцов характерно значение диэлектрической проницаемости на уровне 10^2 в интервале частот от 10^3 до 10^6 Гц.

На рисунке 6 представлена зависимость диэлектрической проницаемости $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6+\delta}$ от температуры при различных частотах электрического поля.

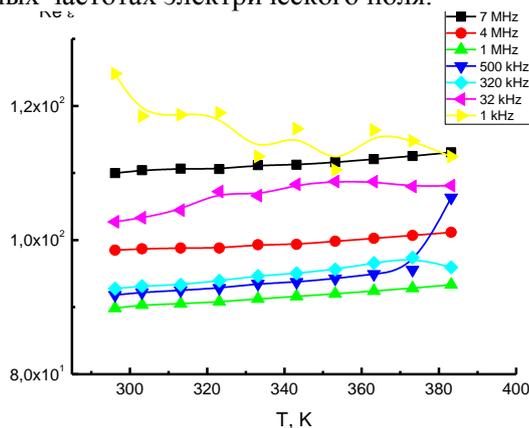


Рисунок 6 – Зависимость $\text{Re } \epsilon$ образца $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6+\delta}$ от температуры при различных частотах

Таким образом, при нагревании образца значение диэлектрической проницаемости незначительно возрастает по сравнению со значением, измеренном при комнатной температуре и остается постоянным в широком диапазоне температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-02-00857-а