

УДК 541.135

**КОЭФФИЦИЕНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ La/U, Pr/U И Nd/U
В РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЕ Ga–In/3LiCl–2KCl**© 2019 г. В. В. Смоленский^{a, b, *}, А. В. Новоселова^{a, b}, А. Л. Бове^{a, b}, П. Н. Мушников^{a, b}^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: valeri.smolenski@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2019 г.

После доработки 03.02.2019 г.

Принята к публикации 17.02.2019 г.

Разделение лантаноидов и актиноидов может быть успешно применено в системе “жидкий металл–расплавленная соль”. Рассчитаны коэффициенты разделения лантана, празеодима и неодима от урана при разных температурах в расплавленной системе Me(Ga–In)/3LiCl–2KCl. Установлено влияние природы лантаноида на коэффициенты разделения пары Ln/U.

Ключевые слова: уран, лантан, празеодим, неодим, сплавы, расплавленные соли, коэффициенты разделения.

DOI: 10.1134/S0235010619050104

ВВЕДЕНИЕ

Пирохимическая технология разделения продуктов деления в системе “жидкий металл–расплавленная соль” является одним из перспективных методов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) будущих инновационных замкнутых топливных циклов [1–3]. Основные ее черты включают в себя электрорафинирование или восстановительную экстракцию для выделения актиноидов при переработке металлического или нитридного топлива [4, 5]. В ряду низкоплавких металлов $Al > Ga > Sn > Bi > In > Zn > Cd$ коэффициенты разделения (КР) актиноидов и лантаноидов падают от Al к Cd [6]. Кадмий в настоящее время используется для переработки ОЯТ. Он обладает совместимостью с низкоуглеродистыми сталями и имеет высокую летучесть паров при высоких температурах, однако КР в нем низки [7]. Алюминий имеет высокую точку плавления (933.52 К), но низкую совместимость с конструкционными материалами. Галлий является следующим элементом в вышеприведенном ряду после алюминия. Однако галлий является редким элементом и поэтому дорог для промышленного использования. Поэтому перспективным направлением является применение галлия с другими элементами, например с индием, алюминием и др.

Цель настоящих исследований состояла в изучении влияния температуры и природы лантаноида на величину коэффициента разделения пары Ln/U в системе Ga – 21.4 мас. % In/3LiCl–2KCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали LiCl (Aldrich >99.99%), KCl (99.9% квалификация “х. ч.”), NdCl₃ (Aldrich 99.99%), PrCl₃ (99.9% квалификация “х. ч.”), LaCl₃ (99.9% квалификация “х. ч.”), Ga (99.99% Пл-0), In (ИН-000). Методика проведения экспериментов детально описана ранее [8]. В гальванической ячейке (1) измеряли условные стандарт-

ные потенциалы сплавов в интервале температур 723–823 К относительно хлорного электрода сравнения:



Концентрацию компонентов в расплаве и сплаве анализировали методом ICP-MS на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значение условного стандартного потенциала сплава определяли методом потенциометрии при нулевом токе. После приготовления сплава заданного состава снимали зависимость потенциал–время при разных температурах. Величина горизонтального плато при заданной температуре соответствовала квазиравновесному потенциалу сплава. В солевых расплавах коэффициенты активности ионов Me^{n+} при концентрации менее $(3-5) \cdot 10^{-2}$ постоянны [9]. Эта же закономерность соблюдается и для коэффициентов активности исследуемых металлов в сплавах [6]. Значения условного стандартного потенциала сплава рассчитывали по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Me(сплав)}} = E_{\text{Me(сплав)}}^{**} + \frac{RT}{3F} \ln \frac{C_{\text{Me}^{3+}}}{x_{\text{Me(сплав)}}}, \quad (2)$$

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 определяли с использованием Origin Pro 7.5. Полученные зависимости аппроксимируются следующими уравнениями:

$$E_{\text{La(Ga-In)}}^{**} = -(2.906 \pm 0.003) + (5.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.002 \text{ В}, \quad (3)$$

$$E_{\text{Pr(Ga-In)}}^{**} = -(3.061 \pm 0.025) + (7.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.016 \text{ В}, \quad (4)$$

$$E_{\text{Nd(Ga-In)}}^{**} = -(2.895 \pm 0.009) + (5.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.005 \text{ В}, \quad (5)$$

$$E_{\text{U(Ga-In)}}^{**} = -(2.508 \pm 0.006) + (3.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.003 \text{ В}. \quad (6)$$

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

$$\theta = \frac{C_{\text{Ln(III)}}x_{\text{U}}}{C_{\text{U(III)}}x_{\text{Ln}}}, \quad (7)$$

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

Таблица 1

Условные стандартные потенциалы сплавов лантаноидов и урана в биметаллической эвтектике Ga–In и коэффициенты разделения пары Ln/U при разных температурах

T, K	E_{La}^{**}, B	E_{Pr}^{**}, B	E_{Nd}^{**}, B	E_U^{**}, B	$\lg \Theta_{U/La}$	$\lg \Theta_{U/Pr}$	$\lg \Theta_{U/Nd}$
723	-2.494	-2.489	-2.475	-2.233	5.31	4.84	5.46
761	-2.472	-2.459	-2.454	-2.219	4.95	4.40	5.04
795	-2.453	-2.432	-2.434	-2.206	4.65	4.04	4.69
823	-2.437	-2.411	-2.418	-2.195	4.42	3.77	4.43

Выражение для расчета коэффициента разделения пары Ln/U в расплаве 3LiCl–2KCl на жидких Ga–In электродах рассчитывали по уравнению (8):

$$\lg \theta = \frac{3F(E_2^{**} - E_1^{**})}{2.303RT}, \quad (8)$$

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

Полученные политермы аппроксимируются прямыми линиями в координатах $\lg \Theta - 1/T$ и описываются следующими уравнениями:

$$\lg \theta_{U-La(Ga-In)} = -2.04 + \frac{5318}{T} \pm 0.02, \quad (9)$$

$$\lg \theta_{U-Pr(Ga-In)} = -3.94 + \frac{6346}{T} \pm 0.02, \quad (10)$$

$$\lg \theta_{U-Nd(Ga-In)} = -3.01 + \frac{6125}{T} \pm 0.02. \quad (11)$$

Используя универсальный математический пакет Maple 17, были вычислены интерполяционные многочлены Ньютона, характеризующие изменение исследуемых параметров во всем интервале температур в координатах $\lg \theta - T - n$, где n – порядковый номер лантаноида в периодической таблице Д.И. Менделеева. Полученная трехмерная диаграмма представлена на рис. 1. 3D график описывается математическим выражением (12):

$$\lg \theta_{(Ga-In)} = \left(-4253.24 + 145.76n - 1.25n^2 \right) \frac{1000}{T} + \left(5597.02 - 191.53n + 1.64n^2 \right). \quad (12)$$

Результаты выполненных исследований представлены в табл. 1.

Коэффициенты разделения пары Ln/U показывают, что уран концентрируется в основном в металлической фазе, а лантаноиды – в солевом расплаве. Более эффективное разделение лантаноидов от актинидов наблюдается при более низких температурах.

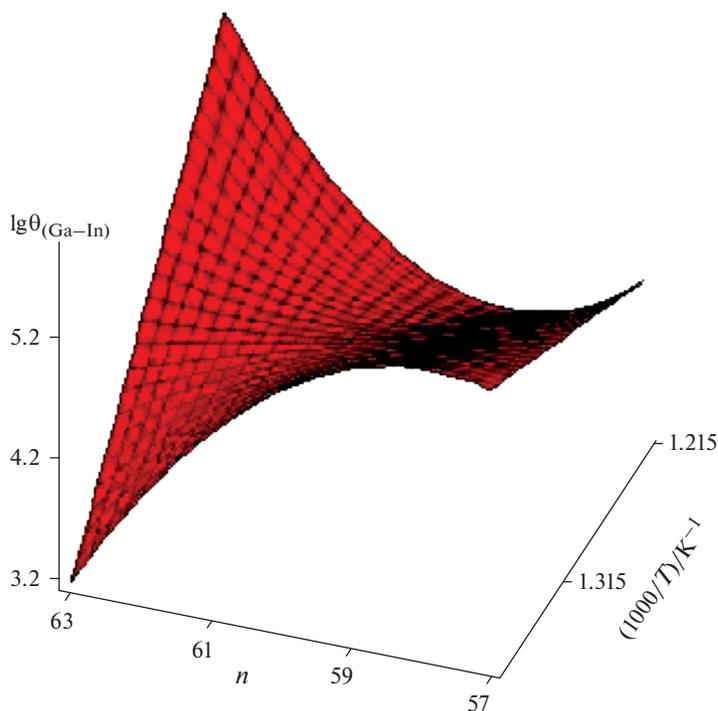


Рис. 1. Трехмерная диаграмма $\lg\theta_{\text{Me(Ga-In)}}-T-n$ для пары Ln/U в расплавленной системе Me(Ga-In)/3LiCl-2KCl.

турах. Коэффициенты разделения уменьшаются с ростом температуры благодаря энтропийному фактору и зависят от природы лантаноида.

ВЫВОДЫ

Экспериментально установлены коэффициенты разделения лантана, празеодима и неодима от урана в сплаве Ga-21.4 мас. % In эвтектического состава в системе “жидкий металл-расплавленная соль”. Их значения на 3-4 порядка величин превосходят коэффициенты разделения, полученные на жидком кадмии. Ga-In сплавы представляют большой интерес для применения в инновационных технологиях будущего при переработке отработавшего ядерного топлива.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koyama T., Iizuka M., Tanaka H., Tokiwai M., Shoji Y., Fujita R., Kobayashi T. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing // J. Nucl. Sci. Technol. 1997. **34**. P. 384-393.

2. Pigford T. H. Actinide burning and waste disposal, an invited review for the MIT International Conference on the Next Generation of Nuclear Power Technology, Department of Nuclear Engineering, University of California, Berkeley, CA, UCB-NE-4176, Rev. 1. 1990.

3. Iizuka M., Uozumi K., Inoue T., Iwai T., Shirai O., Arai Y. Development of Plutonium Recovery Process by Molten Salt Electrorefining with Liquid Cadmium Cathode // 6th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product P&T, Madrid, Spain. 2000.

4. Laidler J.J. The IFR pyroprocessing for high-level waste minimization. Transactions of the American Nuclear Society. 1993. **68**. P. 16–17.

5. Sakamura Y., Inoue T., Shirai O., Iwai T., Arai Y., Suzuki Y. Studies on pyrochemical reprocessing for metallic and nitride fuels: behavior of transuranium elements in LiCl–KCl/liquid metal systems // Proceedings of the International Conference on Future Nuclear Systems, GLOBAL'99. 1999.

6. Лебедев В. А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Metallurgy, 1993.

7. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in hydrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // J. Nucl. Sci. Technol. 2000. **37**. P. 75–83.

8. Smolenski V., Novoselova A., Bychkov A., Volkovich V., Luk'yanova Ya., Osipenko A. Thermodynamics and separation factor of uranium from fission products in “liquid metal–molten salt” system. In book: “Uranium – Safety, Resources, Separation and Thermodynamic Calculation”, Edited by Nasser S. Awwad. IntechOpen, 2018. Chapter 6. P. 109–122.

<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.69413>

9. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.

Separation Factor of La/U, Pr/U and Nd/U in Molten System Ga–In/3LiCl–2KCl

V. V. Smolenski^{1,2}, A. V. Novoselova^{1,2}, A. L. Bovel^{1,2}, P. N. Mushnikov^{1,2}

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

²The Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

Separation of lanthanides from actinides can be successfully applied in the system “liquid metal–molten salt”. Separation factors of lanthanum, praseodymium and neodymium from uranium at different temperatures in the molten system Me(Ga–In)/3LiCl–2KCl were calculated. The influence of the lanthanide nature on the separation factors of Ln/U was established.

Keywords: uranium, lanthanum, praseodymium, neodymium, alloys, molten salts, separation factors

REFERENCES

1. Koyama T., Iizuka M., Tanaka H., Tokiwai M., Shoji Y., Fujita R., Kobayashi T. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing // J. Nucl. Sci. Technol. 1997. **34**. P. 384–393.

2. Pigford T.H. Actinide burning and waste disposal, an invited review for the MIT International Conference on the Next Generation of Nuclear Power Technology, Department of Nuclear Engineering, University of California, Berkeley, CA, UCB-NE-4176, Rev. 1. 1990.

3. Iizuka M., Uozumi K., Inoue T., Iwai T., Shirai O., Arai Y. Development of Plutonium Recovery Process by Molten Salt Electrorefining with Liquid Cadmium Cathode // 6th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product P&T, Madrid, Spain. 2000.

4. Laidler J.J. The IFR pyroprocessing for high-level waste minimization. Transactions of the American Nuclear Society. 1993. **68**. P. 16–17.

5. Sakamura Y., Inoue T., Shirai O., Iwai T., Arai Y., Suzuki Y. Studies on pyrochemical reprocessing for metallic and nitride fuels: behavior of transuranium elements in LiCl–KCl/liquid metal systems // Proceedings of the International Conference on Future Nuclear Systems, GLOBAL'99. 1999.

6. Lebedev V.A. Izbiratel'nost' zhidkometallicheskih elektrodov v rasplavlennykh galogenidakh [Selectivity of liquid metal electrodes in molten halide salts]. Chelyabinsk: Metallurgia, 1993. 210. (in Russian).

7. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in hydrometallurgical petitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // J. Nucl. Sci. Technol. 2000. **37**. P. 75–83.

8. Smolenski V., Novoselova A., Bychkov A., Volkovich V., Luk'yanova Ya., Osipenko A. Thermodynamics and separation factor of uranium from fission products in “liquid metal-molten salt” system. In book: “Uranium – Safety, Resources, Separation and Thermodynamic Calculation”, Edited by Nasser S. Awwad. IntechOpen, 2018. Chapter 6, P. 109–122.

<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.69413>

9. Smirnov M.V. Elektrodnnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. (in Russian).