

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

---

11-12 апреля 2016 года

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 546.881.5:542.942.7:542.61

**ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ**

Курбатова Л.Д.<sup>1</sup>, Корякова О.В.<sup>2</sup>, Валова М.С.<sup>2</sup>, Янченко М.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

<sup>2</sup>ФГБУН Институт органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук

Экстракция является перспективным методом получения чистых и высокочистых соединений ванадия. Экстракционные процессы имеют ряд преимуществ перед методами сорбции, осаждения и другими процессами очистки и разделения. Они отличаются высокой производительностью, легко автоматизируются, позволяют создавать непрерывные технологические схемы. В мировой практике ванадий обычно экстрагируют из кислых растворов. Так, нейтральные экстрагенты (трибутилфосфат, спирты) извлекают ванадий в степени окисления пять из концентрированных растворов хлороводородной кислоты. Однако их применение недостаточно эффективно, поскольку в концентрированных растворах хлороводородной кислоты возможна соэкстракция последней и восстановление ванадия(V) до ванадия(IV), что приводит к уменьшению степени извлечения ванадия(V). Катионообменный экстрагент ди-2-этилгексилфосфорная кислота в технологии обычно применяется только для экстракции ванадия в степени окисления четыре [1-2]. Но её использование для извлечения ванадия (IV) также связано с определенными трудностями. В технологических растворах ванадий обычно находится в степени окисления пять и для его извлечения ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в технологической схеме необходима предварительная стадия восстановления ванадия(V) до ванадия (IV). Кроме того, ванадий(IV) может окисляться кислородом воздуха, поэтому для уменьшения потерь в окружающую среду в процессе экстракции ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой необходима инертная или восстановительная атмосфера. При этом экстракция ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой проходит с невысоким коэффициентом распределения ( $K_{pV(IV)} = 6-8$ ), поэтому для извлечения ванадия(IV) требуется не менее шести ступеней экстракции. Исходя из этого, нахождение доступного экстрагента, позволяющего осуществить процесс экстракции ванадия с высокими коэффициентами распределения является актуальной задачей. В данной работе приведены результаты исследования экстракции ванадия(V) из щелочных растворов этилфеноламинол.

Исследована экстракция ванадия(V) третичным амином фенольного типа N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиэтилметиламин (этилфеноламин). Изучено влияние различных факторов - pH среды, концентрации ванадия(V), концентрации экстрагента, температуры, типа растворителя, на экстракцию ванадия(V) этилфеноламинол. Установлено, что экстракция ванадия(V) диэтилфеноламинол проходит при pH более 8,0. Анализ литературных данных показывает, что в данной области pH ванадий существует в виде циклического тетрамера  $V_4O_{12}^{4-}$  [3]. Это позволяет предположить, в щелочной области

этилфеноламин экстрагирует ванадий(V) в виде циклического тетрамера  $V_4O_{12}^{4-}$ . Для подтверждения этих выводов нами были зарегистрированы инфракрасные спектры экстрактов ванадия(V) этилфеноламином. В инфракрасных спектрах экстрактов ванадия(V) этилфеноламином обнаружены полосы валентных колебаний свободных ванадий-кислородных связей при 958 и 886  $cm^{-1}$  и мостиковых связей V-O-V при 546  $cm^{-1}$ , которые имеют место и в инфракрасных спектрах метаванадат-ионов [4]. Для определения количества молекул экстрагента, которые входят в состав экстрагируемого комплекса, нами была исследована экстракция ванадия(V) в зависимости от концентрации экстрагента при постоянном значении pH и концентрации ванадия(V) в растворе. Анализ зависимости коэффициента распределения ванадия(V) от концентрации экстрагента показывает, что тангенс угла наклона логарифмической зависимости коэффициента распределения ванадия(V) от концентрации экстрагента соответствует четырем. На основании этих данных, а также того факта, что ванадий(V) в слабощелочных растворах находится в виде циклического тетрамера  $V_4O_{12}^{4-}$  [3] можно предположить, что извлечение ванадия(V) НБЭА происходит с образованием в органической фазе хелатного комплекса ванадия(V) с НБЭА за счет отщепления протона OH-группы фенольного кольца и дополнительной координации ванадия(V) атомом азота. Это подтверждается электронными спектрами экстрактов ванадия(V) НБЭА. В электронных спектрах экстрактов ванадия(V) НБЭА имеется две полосы 490 нм (2,53 эв) и 350 нм (3,54 эв), то есть разница по энергии составляет 1 эв. Поскольку энергии ионизации для атомов кислорода и азота соответствуют 13,618 и 14,534 эв, то N2p уровни азота находятся по энергии ниже на 1эв. С учетом этого полосы 490 и 350 нм можно отнести к полосам с переносом заряда с O2p-уровней кислорода и N2p-состояний азота на пустые 3d-уровни ванадия(V). Из этого следует, что экстракция ванадия(V) этилфеноламином происходит по хелатному механизму с образованием в органической фазе комплекса ванадия(V) с шестичленным хелатным циклом. Известно, что комплексы металлов с пяти- и шестичленным хелатным циклом отличаются высокой стабильностью, причем более стабильны шестичленные хелатные комплексы [5]. В связи с этим нами была изучена устойчивость экстрагируемого комплекса ванадия(V) с этилфеноламином во времени методом электронной спектроскопии. Как показали проведенные исследования, в электронном спектре экстрагируемого комплекса ванадия(V) с этилфеноламином не обнаружены полосы, характерные для ванадия(IV) в области 600-700 нм [1]. Экстрагируемый комплекс ванадия(V) с этилфеноламином устойчив более месяца и не подвергается восстановлению. Это имеет большое значение для технологии, поскольку позволяет уменьшить потери ванадия при реэкстракции. Изучено влияние температуры на экстракцию ванадия(V) этилфеноламином. Исследование влияния температуры на экстракцию ванадия (V) этилфеноламином проводили при концентрации ванадия (V) в водном растворе, равной  $0,1 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Экстракцию проводили раствором этилфеноламина в толуоле с добавлением октанола. Исследования показали, что с увеличением температуры от 25°C до 50°C коэффициент распределения ванадия (V) этилфеноламином уменьшается, с понижением температуры коэффициент распределения ванадия(V) этилфеноламином возрастает. Из этого следует, что для увеличения эффективности экстракционного процесса экстракцию ванадия (V) этилфеноламином следует проводить при пониженных температурах. Полученные результаты позволяют рекомендовать этилфеноламин в качестве экстрагента ванадия(V) в щелочной области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 14-08-00542.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kurbatova L.D., Slepukhin P.A., Kurbatov D.I., Zabolotskaya E.V. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2012, № 9(187). P. 1032-1037.
2. Хярсинг И.В., Филиппов А.П. // Журнал неорганической химии, 1988, №4(33). С. 900-904.
3. Ивакин А.А., Курбатова Л.Д., Кручинина М.В., Медведева Н.И. // Журнал неорганической химии, 1986, №2(31). С. 388-392.
4. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1969. 412 с.
5. Шмидт В.С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970. 312 с.

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$

Зайцева Н.А.<sup>1,2</sup>, Мелкозёрова М.В.<sup>2</sup>, Мадыгина Л.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский государственный горный университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

Соединения общего состава  $\text{A}_3\text{MBO}_6$ , кристаллизующиеся в структуре типа  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$ , характеризуются наличием псевдоодномерных цепей М-В вдоль *c*. Цепи построены из соединенных общими гранями октаэдров  $\text{BO}_6$  и тригональных призм  $\text{MO}_6$ , и разделены крупными катионами щелочноземельных элементов. Особенностью таких структур является наличие коротких расстояний металл-металл, не приводящих к металлическому связыванию. Эти квазиодномерные соединения интересны для магнетохимических исследований, поскольку варьирование ионов в позициях М и В приводит к различным типам магнитной структуры [1].

Для исследования характера изменения магнитных взаимодействий по мере замещения диамагнитного иона цинка на парамагнитный ион никеля была исследована серия твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ ). Граничные составы -  $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$  и  $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$  – были описаны ранее [2-4]. Оксид  $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N=25.5$  К [2]. Магнитная восприимчивость  $\chi$  этого соединения подчиняется закону Кюри-Вейсса выше 50 К, эффективный магнитный момент близок к теоретически рассчитанному для катиона  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\mu_{\text{эксп}} = 3.75\mu_B$ ;  $\mu_{\text{теор}} = 3.87\mu_B$ ). Манганит  $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$  был исследован в нескольких работах, все авторы описывают его как антиферромагнетик  $T_N=17\pm 2$  К, значения температур Вейсса и эффективного магнитного момента серьезно отличаются, что может быть связано с высокоанизотропной природой магнитных взаимодействий в соединениях со спиновыми цепями.

Синтез твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$  осуществлялся методом твердофазного спекания оксидов  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{MnO}_2$  с  $\text{CaCO}_3$  при 1230-1250°C. Контроль за фазовым составом продуктов спекания проводили рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Параметры элементарных ячеек определяли методом Ритвелда. Магнитная восприимчивость была измерена методом Фарадея в интервале температур 300 - 850К.

По данным рентгенофазового анализа, для всех исследованных составов происходит образование твердых растворов со структурой типа  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$ , аналогично полученным ранее крайним составам  $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$  и  $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$ . Рентгенограммы твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$  с  $x \geq 0.7$  показали наличие некоторого количества непрореагировавшего оксида никеля, аналогично ранее исследованному крайнему составу  $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$ , где было зафиксировано около 2.1%  $\text{NiO}$  [2]. Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$  по мере роста  $x$  изменяются нелинейно (таблица 1). Возможно, это связано с частичным разупорядочением катионов никеля и марганца по позициям М и В, отмеченным в работе [2], а также частичным вытеснением никеля из позиций М.

Таблица 1. Параметры решеток твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$

Состав	$x$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$	1	9.122(8)	10.581(1)	762.62
$\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{MnO}_6$	0.9	9.128(5)	10.594(3)	764.53
$\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{MnO}_6$	0.8	9.122(8)	10.587(2)	763.10
$\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{MnO}_6$	0.7	9.117(6)	10.583(1)	761.90
$\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MnO}_6$	0.5	9.129(3)	10.595(2)	764.74
$\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{MnO}_6$	0.25	9.126(3)	10.600(3)	764.61
$\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$	0	9.144(3)	10.632(1)	769.9

При температурах выше комнатной магнитная восприимчивость исследованных твердых растворов следует закону Кюри-Вейсса с параметрами, приведенными в таблице 2.

Таблица 2. Магнитные характеристики твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$

$x$	$\Theta, K$	$C, \text{cm}^3 K \text{ моль}^{-1}$	$\mu_{\text{эксп}}, \mu_B$	$\mu_{\text{теор}} (\text{Mn}^{4+}/\text{Ni}^{2+})$	$\mu_{\text{теор}} (\text{Mn}^{3+}/\text{Ni}^{3+})$	$\mu_{\text{теор}}^* (\text{Mn}^{4+}/\text{Ni}^{2+})$
1.0	-332.9	4.19	5.79	4.79	6.24	5.15
0.9	-289	3.94	5.61	4.71	6.05	5.04
0.8	-268	3.71	5.45	4.62	5.85	4.92
0.7	-242	3.57	5.34	4.54	5.64	4.80
0.5	-188	3.08	4.96	4.36	5.19	4.56
0.25	-155	2.67	4.62	4.12	4.58	5.18
0.0	-46.5	1.56	3.57	3.87	—	

\* - при расчете использованы исправленные значения  $\mu_{\text{Ni}^{2+}}$  [3]

Отрицательные значения константы Вейсса  $\theta$  возрастают по мере увеличения доли никеля в твердых растворах. Также по мере роста  $x$  в ряду  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$  увеличиваются значения константы Кюри  $C$  и магнитного момента  $\mu$ , что связано с появлением дополнительного вклада в магнитный момент по мере замещения немагнитного цинка на парамагнитный никель, а также усилением обменных взаимодействий между никелем и марганцем. Определенные экспериментально величины магнитных моментов отклоняются от значений  $\mu$ , рассчитанных из предположения, что весь марганец в рассматриваемых никельсодержащих объектах находится в четырехвалентном состоянии, а цинк и никель – двухвалентны. Гораздо большая сходимость теоретических и экспериментальных величин достигается (рис. 3), если предположить, что обменные взаимодействия между никелем и марганцем приводят к тому, что оба катиона становятся трехвалентными, в результате чего формула может быть записана как  $\text{Ca}_3(\text{Zn}^{2+})_{1-x}(\text{Ni}^{3+})_x(\text{Mn}^{3+})_x(\text{Mn}^{4+})_{1-x}\text{O}_6$ .

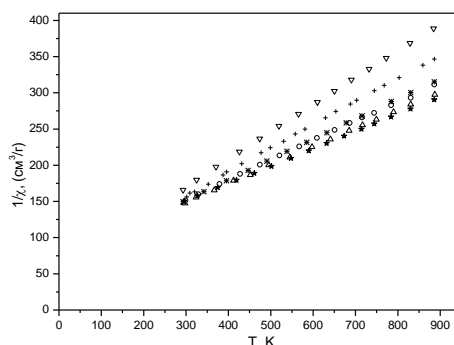


Рисунок 1. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости:  $\nabla$  -  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{MnO}_6$  - + -  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MnO}_6$  - \* -  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{MnO}_6$  -  $\Delta$  -  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{MnO}_6$  -  $\circ$  -  $\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{MnO}_6$

Селвудом [5] отмечено, что для катиона  $\text{Ni}^{2+}$  наблюдается завышение экспериментальных значений магнитного момента ( $2.9\mu_B \leq \mu_{\text{эксп}} \leq 3.4\mu_B$ ) по сравнению с теоретическим, рассчитанными с учетом только спиновых взаимодействий  $\mu_{\text{теор}} = 2.83\mu_B$ . Предположительно, это связано с неполным выключением из взаимодействий орбитального магнитного момента. В таблице 2 показаны величины магнитных моментов, рассчитанных для пар  $\text{Mn}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$  с использованием значения  $\mu(\text{Ni}^{2+})_{\text{теор}} = 3.4\mu_B$ .

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Базуев Г.В. // Успехи химии. 2006. Т.75. №9. С.835-850.
2. Базуев Г.В., Зубков В.Г., Бергер И.Ф., Арбузова Т.И. // ЖНХ. 2000.Т.45. №7. С.1204.
3. Kawasaki S., Takano M., Inami T.. // J. Solid State Chem. 1999. V. 145(1). P. 302-308.
4. Ruan M.Y., Ouyang Z.W., Guo Y.M., Cheng J.J., Sun Y.C., Xia Z.C., Rao G.H., Okubo S., Ohta H. // J Phys Condens Matter. 2014 26(23):236001
5. П. Селвуд. Магнетохимия. М. Изд-во иностр.лит. 1949.

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВА  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}}$  -  $\text{CdCl}_2$ Колокольцева Е.Ю.<sup>1</sup>, Салюлев А.Б.<sup>2</sup>, Потапов А.М.<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Уральский государственный горный университет<sup>2</sup> ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Для переработки отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ) в настоящее время разрабатывается пироэлектрохимическая технология. Нитриды урана, плутония и большинства продуктов распада обладают электронной проводимостью. Этим они существенно отличаются от оксидов тех же элементов, которые являются изоляторами [1]. Наличие проводимости позволяет переводить таблетки нитридного ОЯТ в раствор анодным растворением без использования каких-либо дополнительных химикатов. В качестве растворителя предполагается использовать расплавленную эвтектическую смесь  $\text{LiCl} - \text{KCl}$  имеющую температуру плавления  $t_m = 352 \text{ }^\circ\text{C}$  [2].

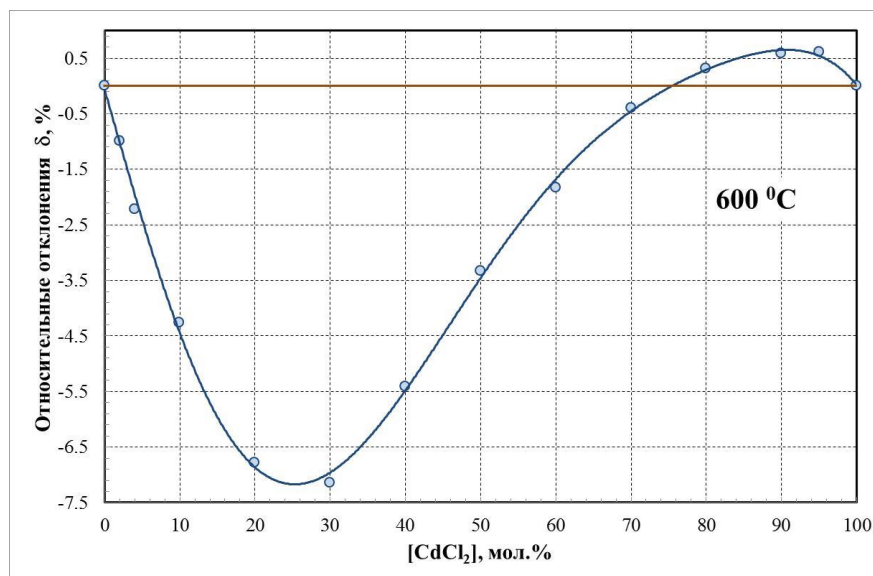
При анодном растворении нитридного ОЯТ в расплавленную эвтектику  $\text{LiCl} - \text{KCl}$  образуется сложная смесь, содержащая хлориды урана, плутония, редкоземельных элементов и др. Для расчета скорости процесса, проектирования аппаратов нужно знать электропроводность образующейся смеси. Для создания модели, позволяющей рассчитывать электропроводность таких сложных смесей, предпринято экспериментальное изучение ряда более простых смесей.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности расплавленной смеси  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}}$  -  $\text{CdCl}_2$ .

Электропроводность измеряли в кварцевых ячейках капиллярного типа с платиновыми электродами. Её калибровали по стандартным растворам  $\text{KCl}$ . Постоянная ячейки была  $91.1 \text{ cm}^{-1}$ . Измерения проводили на частоте  $10 \text{ кГц}$ .

Измерения проводили через 10 мольных процентов  $\text{CdCl}_2$ . Дополнительно были измерены составы, содержащие 2, 4 и 95 моль%  $\text{CdCl}_2$ .

Результаты показаны на рисунке 1. По мере добавления  $\text{CdCl}_2$  электропроводность уменьшается почти по линейному закону до концентрации  $\sim 20 \text{ мол.}\%$   $\text{CdCl}_2$ . В интервале 30-60 мол.%  $\text{CdCl}_2$  электропроводность остается практически постоянной со слабо выраженным максимумом около 50%. Далее она убывает до электропроводности индивидуального расплавленного  $\text{CdCl}_2$ .

Рисунок 1 - Удельная электропроводность расплавленной смеси  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}}$  -  $\text{CdCl}_2$

В литературе нет данных по электропроводности изученной нами квазибинарной смеси (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - CdCl<sub>2</sub>. Мы можем сравнить только крайние точки. При 600 °C электропроводность эвтектики LiCl - KCl (0.588 - 0.412 мол.%) равна 2.3947 См/см. Литературные данные 2.393 См/см [3] (разница  $\square = 0.07\%$ ). Электропроводность расплавленного CdCl<sub>2</sub> равна 1.9564 (наши данные) и 1.9529 См/см [3] (разница  $\square = 0,18\%$ ).

На рисунке 2 показаны относительные отклонения удельной электропроводности расплава (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - CdCl<sub>2</sub> от аддитивных значений. Максимальные отрицательные отклонения наблюдаются в районе 25-30 моль% CdCl<sub>2</sub> и достигают ~ 7%. В диапазоне 75-100 моль% CdCl<sub>2</sub> имеют место положительные отклонения, достигающие +0.6% при 95 моль% CdCl<sub>2</sub>.

Согласно структурным данным [4], расплавленный CdCl<sub>2</sub> имеет структуру рыхлой сетки с локальной координацией (CdCl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>. Добавление первых порций LiCl-KCl (особенно катиона Li<sup>+</sup>) приводит к появлению существенных дефектов в сеточной структуре, в результате чего расплав становится более ионным, чем исходный CdCl<sub>2</sub>. Максимальные отрицательные отклонения соответствуют составу, при котором имеющиеся ионы наибольшим образом связаны в ассоциаты и их подвижность понижена.

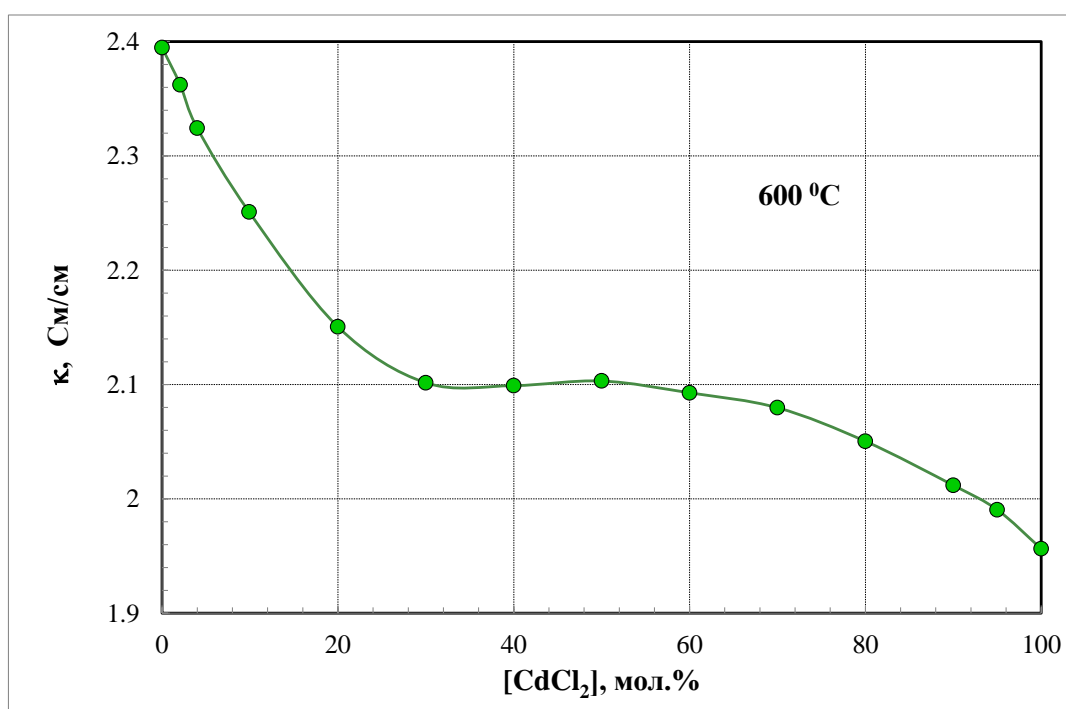


Рисунок 2 - Относительные отклонения от аддитивности удельной электропроводности расплавленной смеси (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - CdCl<sub>2</sub>

Работа выполнена при поддержке министерства образования и науки Российской федерации, проект № 14.607.21.0084 (RFMEFI60714X0084).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

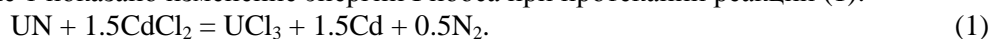
1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013 - 240 с.
2. Справочник по электрохимии. Ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1981 - 488 с.
3. Janz G.J. et al. Molten Salts: V.4, Part 2. Chlorides and Mixtures. Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data. J. Phys. Chem. Ref. Data. (1975) 4 № 4, pp.871-1178.
4. Okamoto Y., Shiwaku H., Yaita T., Suzuki S., Minato K., Tanida H. Local structure of molten CdCl<sub>2</sub> systems. Z. Naturforsch. (2004) 59a, № 11, S. 819-824.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ UN С CdCl<sub>2</sub> В РАСПЛАВЕ (LiCl-KCl)<sub>эвт</sub>**Фильченко В.А.<sup>1</sup>, Потапов А.М.<sup>1,2</sup>, Шишкин В.Ю.<sup>2</sup>, Хохлов В.А.<sup>2</sup><sup>1</sup>Уральский государственный горный университет<sup>2</sup>ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Мононитрид урана (UN) рассматривается сейчас как наиболее перспективный вид высокотемпературного ядерного топлива [1]. Возможности его применения в настоящее время изучаются в ряде стран. Одновременно разрабатываются методы переработки отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ). В частности интенсивно изучается пироэлектрохимический способ переработки, при котором нитридное ОЯТ анодно растворяют в расплавленной эвтектической смеси LiCl - KCl (0.588-0.412 мол.%  $t_m = 392$  °C [2]) и далее из расплава селективно выделяют сумму U+Pu.

Целью настоящей работы является изучение реакции взаимодействия мононитрида урана с хлоридом кадмия в среде расплавленной эвтектической смеси LiCl - KCl.

На рисунке 1 показано изменение энергии Гиббса при протекании реакции (1):



Во всём диапазоне температур  $\Delta G < 0$ . Например, при температуре 500 °C  $\Delta G = -64$  кДж/моль.

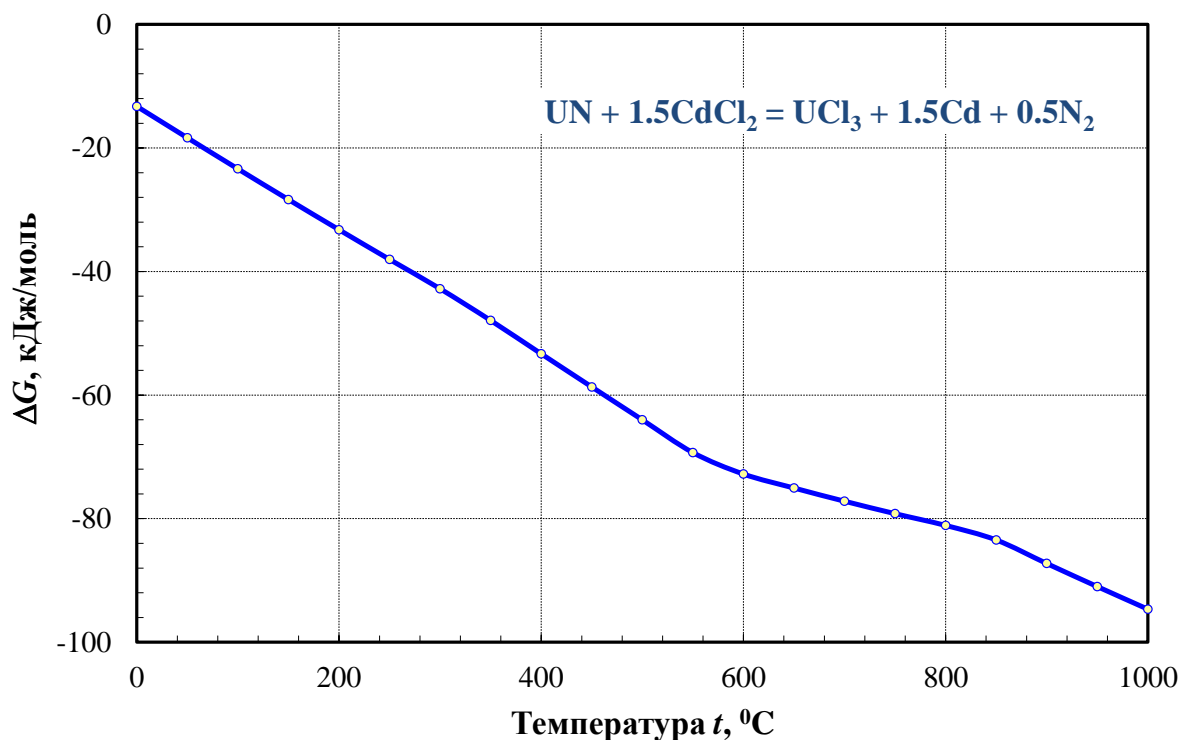


Рисунок 1 - Изменение энергии Гиббса при протекании реакции (1). Расчёт выполнен с использованием программы HSC-7.1 Chemistry. Коэффициенты активности всех компонентов приняты равными единице.

Величина -64 кДж/моль не очень велика, такая реакция может быть кинетически заторможенной. Было выполнено экспериментальное изучение кинетики протекания реакции (1) в расплаве LiCl - KCl.

В тигель из BeO помещали смесь солей (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> + 1.087 мол.% CdCl<sub>2</sub>. Тигель находился в кварцевой пробирке герметично закрытой резиновой пробкой и заполненной

очищенным аргоном. Пробирку помещали в печь и нагревали до температуры 500 °С. После плавления соли в неё опускали таблетку UN на Mo-подвеске. Кварцевым капилляром из расплава периодически отбирали пробы, которые анализировали на содержание U и Cd. Результаты показаны на рисунке 2. Уже первая проба, взятая через 38 минут после опускания UN в расплав имела розовую окраску, характерную для ионов U<sup>3+</sup>. Последующие пробы имели всё более тёмную окраску.

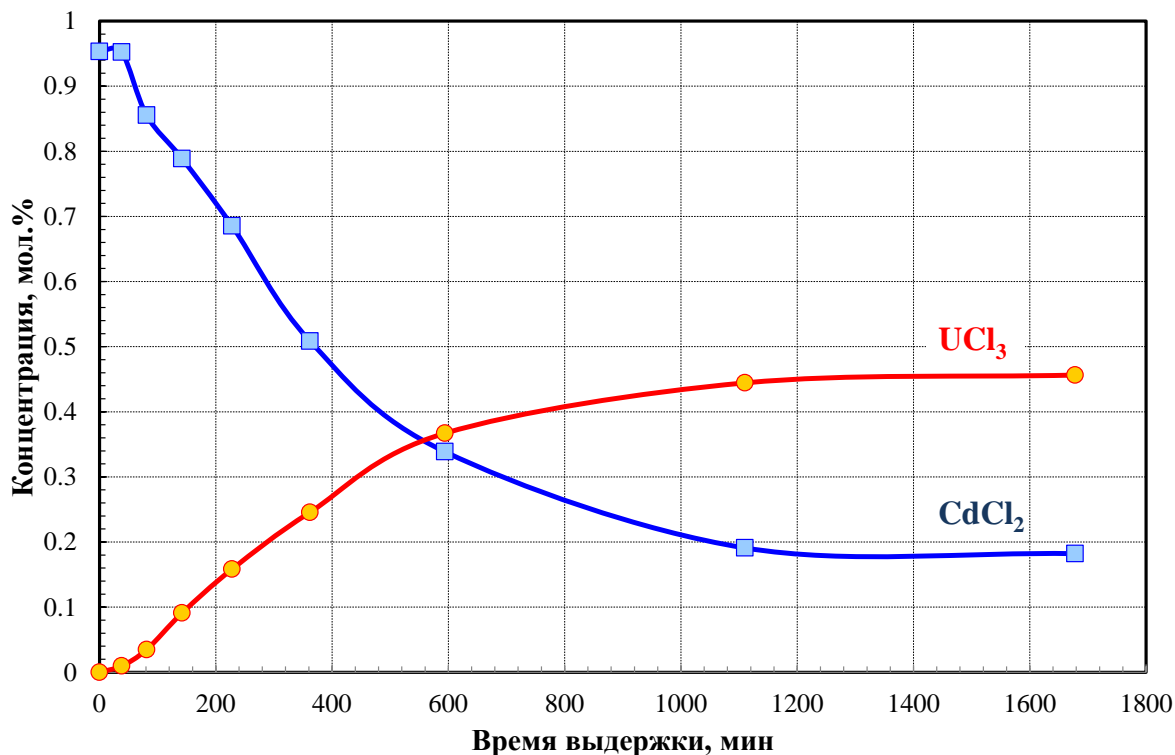


Рисунок 2 – Кинетика протекания реакции (1) в расплавленной смеси (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - CdCl<sub>2</sub>

Как видно из рисунка 2, содержание CdCl<sub>2</sub> в расплаве постепенно уменьшается, а содержание UCl<sub>3</sub> увеличивается в пропорции определяемой уравнением (1). Несоответствие теоретическим значениям не превышало 10-12%. Примерно через 20 часов достигалось стационарное состояние, при котором концентрации UCl<sub>3</sub> и CdCl<sub>2</sub> далее не менялись.

Было отмечено, что в верхней холодной части пробирки постепенно появлялся и накапливался непрозрачный тёмный налет. Анализ показал, что это, в основном, металлический кадмий с небольшой примесью хлоридов лития и калия и UCl<sub>3</sub>. Металлический кадмий образуется при протекании реакции (1). Его температура плавления  $t_m = 321$  0С, а давление паров примерно 13 мм Hg при 500 0С. Всего за время опыта в верхней части пробирки осело около 6.5 % всего имеющегося кадмия.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013 - 240 с.
2. Справочник по электрохимии. Ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1981 - 488 с.
3. Работа выполнена при поддержке министерства образования и науки Российской федерации, проект № 14.607.21.0084 (RFMEFI60714X0084).



**ХИМИЧЕСКОЕ УЛАВЛИВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ**Асадов О.И.<sup>1</sup>, Потапов А.М.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Уральский государственный горный университет<sup>2</sup>ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

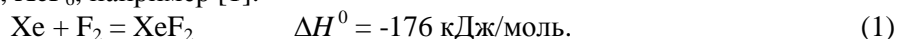
Одной из проблем, возникающих при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), является проблема улавливания радиоактивных инертных газов, образующихся при работе атомных реакторов.

Инертные газы далеко не так инертны, как следует из названия. Их химическая активность тем выше, чем больше их атомная масса [1-5]. Радон и ксенон образуют различные соединения со фтором, кислородом и некоторыми другими элементами. В таблице 1 приведены энергии ионизации атомов благородных газов. Там же для сравнения приведена энергия ионизации кислорода, которая близка к энергии ионизации ксенона.

Таблица 1 - Энергии ионизации (эВ) атомов благородных газов и кислорода [1]

He	Ne	Ar	Kr	O	Xe	Rn
24.59	21.57	15.76	14.00	13.62	12.13	10.75

Для криптона известен его дифторид ( $KrF_2$ ), который образуется с большим трудом и малоустойчив. Ксенон горит в атмосфере фтора ярким пламенем с образованием, в зависимости от условий  $XeF_2$ ,  $XeF_4$ ,  $XeF_6$ , например [1]:



Известны ряд оксифторидов и оксидов, например триоксид ксенона  $XeO_3$ , который способен взрываться не хуже тротила.

По радону данных мало, но всё указывает на его ещё большую реакционную способность [2, 3]. Известно, например, что фторид радона очень устойчивое соединение, которое перегоняется без разложения при 230-250 °С под вакуумом.

Инертные газы способны участвовать и в биологических процессах. Криптон, не вступая в химическое взаимодействие, поглощается тканями тела при дыхании и хорошо растворяется в жировых тканях человека и животного. А если это радиоактивный криптон, то его излучение будет оказывать влияние на биологические процессы. Радон хорошо растворяется в воде и обладает ярко выраженными нарколептическими свойствами.

При работе ядерных реакторов образуется большое количество различных изотопов инертных газов. Часть из них стабильные или имеют малый период полураспада. Другие необходимо улавливать. Существенную проблему представляют  $^{85}Kr$  ( $\tau_{1/2} = 10.3$  года) и  $^{133}Xe$  ( $\tau_{1/2} = 2.3$  дня), а также радон, который вообще не имеет стабильных изотопов. Криптон трудно улавливается фильтрами и очень подвижен в атмосфере, в том числе и потому, что не поглощается ни мировым океаном, ни почвами. Масштабы образования  $^{85}Kr$  на несколько порядков выше, чем всех остальных радионуклидов. Количество  $^{85}Kr$  в атмосфере ежегодно увеличивается. Сейчас содержание  $^{85}Kr$  в атмосфере в миллионы раз выше, чем до начала атомной эры.

Основной способ улавливания образующихся инертных газов это их адсорбция на активированных углях. Эффективность адсорбции повышается при понижении температуры процесса. Однако возникает проблема последующего хранения собранных газов. Адсорбированные газы могут постепенно десорбироваться и чем выше температура, тем быстрее. Одним из решений проблемы могло бы стать химическое связывание газов в твердые, достаточно прочные соединения, пригодные для длительного хранения.

По мере развития химии инертных газов появились исследования по химическому связыванию отходящих радиоактивных инертных газов. В работах [5, 7] было показано, что жидкий  $BrF_3$  и ряд комплексных соединений, таких как  $ClF_2SbF_6$ ,  $BrF_2SbF_6$ ,  $BrF_4SbF_{11}$ ,

$\text{IF}_2(\text{SbF}_6)_3$ ,  $\text{Br}_2\text{F}_2\text{BiF}_6$ , реагируют с радоном. В работе [7] показано, что самопроизвольно протекают реакции:



Мы рассчитали термодинамику реакции взаимодействия  $\text{BrF}_3$  с Kr и Xe. Для радона не оказалось нужного комплекта термодинамических данных, но, исходя из имеющейся тенденции, была оценена  $\Delta G$  соответствующей реакции. Результаты показаны на рисунке 1. Реакция  $\text{BrF}_3$  с криптоном определенно не протекает. Реакция с Xe запрещена термодинамически, но вследствие малого значения  $\Delta G$  не исключена возможность сдвига её вправо при удалении из зоны реакции  $\text{BrF}$  и образования твёрдой фазы  $\text{XeF}_2$  ( $t_m = 140^\circ\text{C}$  [2]).

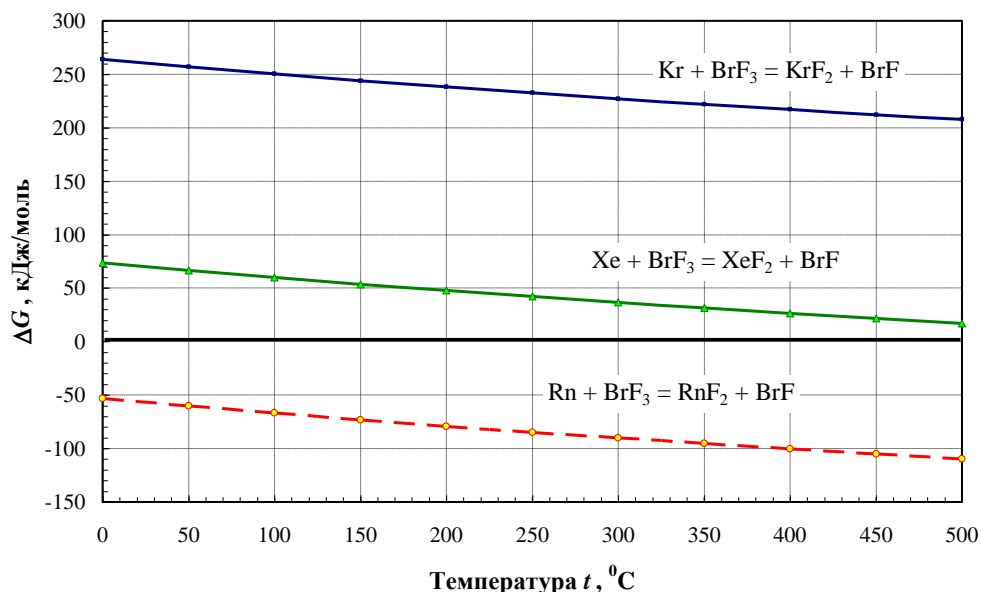


Рисунок - 1. Изменение энергии Гиббса при протекании реакций фторирования криптона, ксенона и радона. Для криптона и ксенона расчет выполнен с использованием термодинамической программы HSC - 7.1 Chemistry. Для радона приведена оценочная линия.

Радон будет связываться в кристаллический, нелетучий, вполне устойчивый дифторид  $\text{RnF}_2$ . Таким образом  $\text{BrF}_3$  пригоден для химического улавливания Rn и, возможно, Xe из газовых смесей.

Работа выполнена при частичной поддержке министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 14.607.21.0084 (RFMEFI60714X0084).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988, 640 с.
2. Соединения благородных газов. Сборник статей под ред. Пушлэнкова М.Ф. М.: Атомиздат, 1965, 508 с.
3. Пермяков В.М. Радиоактивные эманации. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963, 176 с.
4. Фастовский В.Г., Ровинский А.Е., Петровский Ю.В. Инертные газы. М.: Атомиздат, 1972, 352 с.
5. Финкельштейн Д.Н. Инертные газы. М.: Наука, 1979, 200 с.
6. Stein L. Removal of radon from air by oxidation with bromine trifluoride. J.Inorg.Nucl.Chem. (1973) 35, № 1, pp.39-43.
7. Stein L. Removal of xenon and radon from contaminated atmospheres with dioxygenyl hexafluoroantimonate  $\text{O}_2\text{SbF}_6$ . Nature (1973) 243 pp.30-32.

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВА LiCl-KCl - UCl<sub>3</sub>

Химичев С.С., Потапов А.М.

<sup>1</sup>Уральский государственный горный университет<sup>2</sup>ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Для разработки пироэлектрохимической технологии переработки оработанного нитридного ядерного топлива требуются многочисленные сведения по свойствам многокомпонентных расплавов на основе жидкой эвтектики LiCl - KCl.

Целью настоящей работы является оценка электропроводности расплавленной квазибинарной смеси (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - UCl<sub>3</sub>.

Нам не удалось найти в литературе сведений по электропроводности указанной смеси. Имеются только данные по крайним компонентам. Электропроводность эвтектической смеси LiCl - KCl (0.566 - 0.412 мол.%) изучена многими авторами и в справочнике [1] приводится вполне надежное уравнение. По электропроводности расплавленного UCl<sub>3</sub> в [1] приводится только одна точка. На рисунке 1 сопоставлены все найденные нами данные по электропроводности UCl<sub>3</sub>.

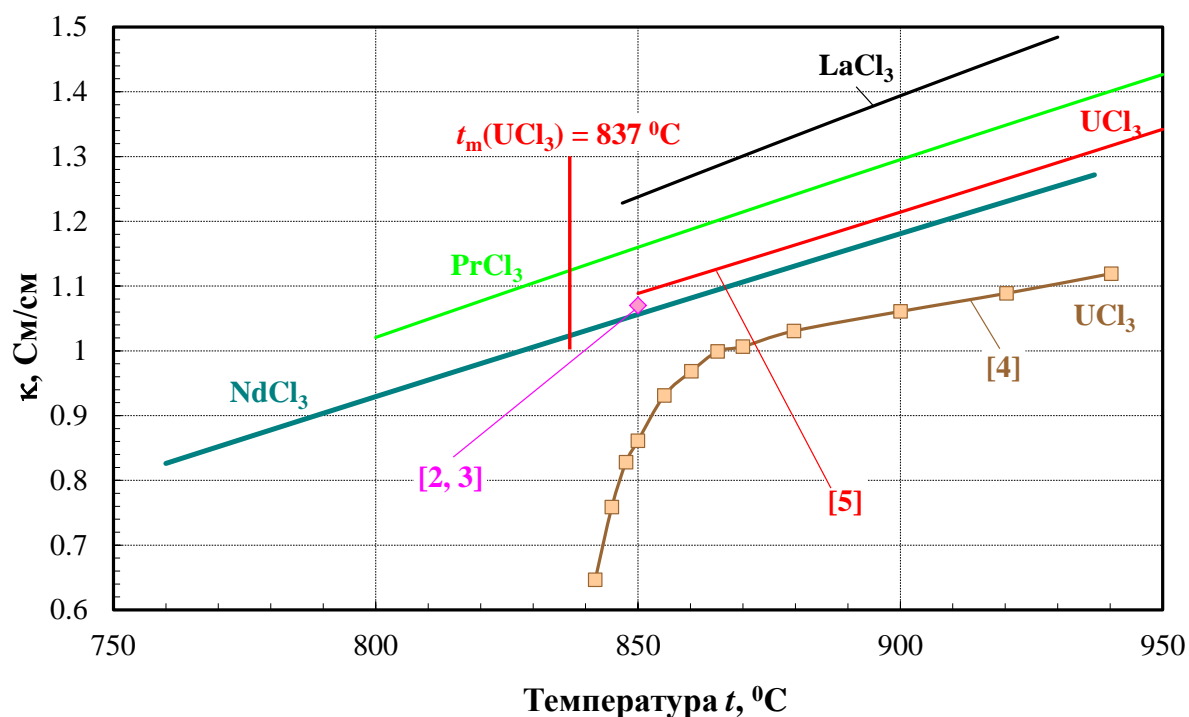


Рисунок 1 – Электропроводность индивидуального расплавленного UCl<sub>3</sub> по данным разных авторов. Вертикальной чертой обозначена температура плавления UCl<sub>3</sub>. Для сравнения на рисунок также нанесены линии, соответствующие электропроводности некоторых хлоридов редкоземельных металлов.

В электропроводности расплавленных солей не всегда, но во многих случаях наиболее достоверными оказываются данные с наибольшими значениями. Политерма, полученная японскими исследователями [4], содержит странный изгиб в области низких температур. Такой изгиб может быть результатом присутствия в соли UCl<sub>3</sub> оксихлорида, который с повышением температуры растворяется в хлориде. Таким образом, будем считать данные [5] наиболее достоверными.

Для оценки электропроводности смесей  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{UCl}_3$  воспользуемся методом аналогий. Как видно из рисунка 1, по электропроводности наиболее близким аналогом трихлорида урана является трихлорид неодима. Электропроводность расплавленного  $\text{UCl}_3$  всего на 3% превышает электропроводность расплавленного  $\text{NdCl}_3$ . Это позволяет оценить электропроводность смеси  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{UCl}_3$  по аналогии с соответствующей смесью неодима. Результат показан на рисунке 2.

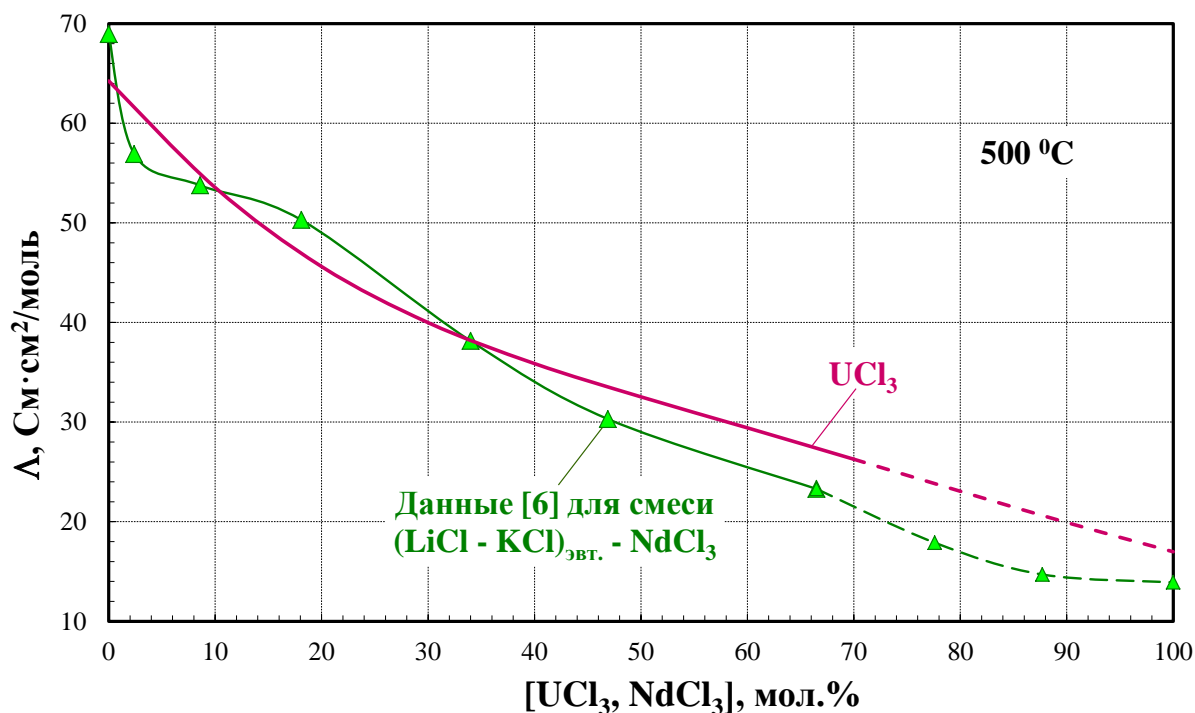


Рисунок 2 – Оценка молярной электропроводности расплава  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{UCl}_3$

Электропроводность смеси  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{UCl}_3$  плавно убывает по мере увеличения концентрации  $\text{UCl}_3$ . Она мало отличается от электропроводности смеси  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{NdCl}_3$  [6].

Работа выполнена при поддержке министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 14.607.21.0084 (RFMEFI60714X0084).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013 - 240 с.
2. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts. J. Phys. Chem. Ref. Data. (1988) 17 Suppl. 2.
3. Von Förthmann R., Schneider A. Chemie der Seltenen Erden in geschmolzenen Alkalichloriden. II. Schmelzen von Alkalichloriden mit den Lanthanidenchloriden  $\text{PrCl}_3$  bis  $\text{YbCl}_3$ . Z.anorg.allg.Chem. (1969) 367 H. 1-2. S. 27 - 33.
4. Mochinaga J. et al. Densities and equivalent conductivities of fused  $\text{UCl}_3$  and  $\text{UCl}_3\text{-KCl}$  systems. Denki Kagaku (1969) 37 № 9, pp.654-658.
5. Быстрой Г.П., Десятник В.Н., Коверда А.П. Удельная электропроводность бинарных расплавленных смесей хлоридов щелочноземельных металлов с трихлоридом урана. Депонирована в журнале Атомная энергия. № 964/9330. Реферат опубликован в журнале Атомная энергия (1978) 44 № 6, с.513.
6. Ковалевский А.В., Шишалов В.И. Физико-химические свойства расплавленных смесей хлоридов лития и калия с хлоридом неодима. ЖФХ (1983) 57 № 10, с.2597-2599.

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВА  $\text{LiCl-KCl} - \text{PuCl}_3$ Шарафутдинов А.Т.<sup>1</sup>, Потапов А.М.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Уральский государственный горный университет<sup>2</sup>ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

В настоящее время всё более широкое применение находит нитридное ядерное топливо, состоящее из смеси моонитридов урана и плутония. Оно имеет существенные эксплуатационные преимущества над традиционным оксидным топливом, а для его последующей переработки может быть использована пироэлектрохимическая технология, не требующая использования большого количества воды [1]. Переработка отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ) включает в себя стадию анодного растворения ОЯТ в расплав  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}$  с последующим электрохимическим разделением элементов. Для разработки этой технологии переработки нужны данные о свойствах образующихся расплавов, в том числе их электропроводность.

Целью настоящей работы является оценка электропроводности расплавленной квазибинарной смеси  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{PuCl}_3$ .

В литературе, по-видимому, отсутствуют не только данные по электропроводности расплавленной смеси  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{PuCl}_3$ , но и сведения по электропроводности индивидуального жидкого  $\text{PuCl}_3$ . Поэтому для достижения поставленной цели первоначально нужно оценить электропроводность расплавленного  $\text{PuCl}_3$ , а затем рассчитать электропроводность смеси исходя из электропроводности индивидуальных компонентов.

На рисунке 1 сопоставлены электропроводность расплавленного  $\text{UCl}_3$  с электропроводностями жидких хлоридов редкоземельных металлов, которые являются наиболее близкими аналогами актинидов. Как видно из рисунка электропроводность расплавленного  $\text{UCl}_3$  ближе всего к электропроводности  $\text{NdCl}_3$ , а к  $\text{PuCl}_3$  ближе всего  $\text{SmCl}_3$ .

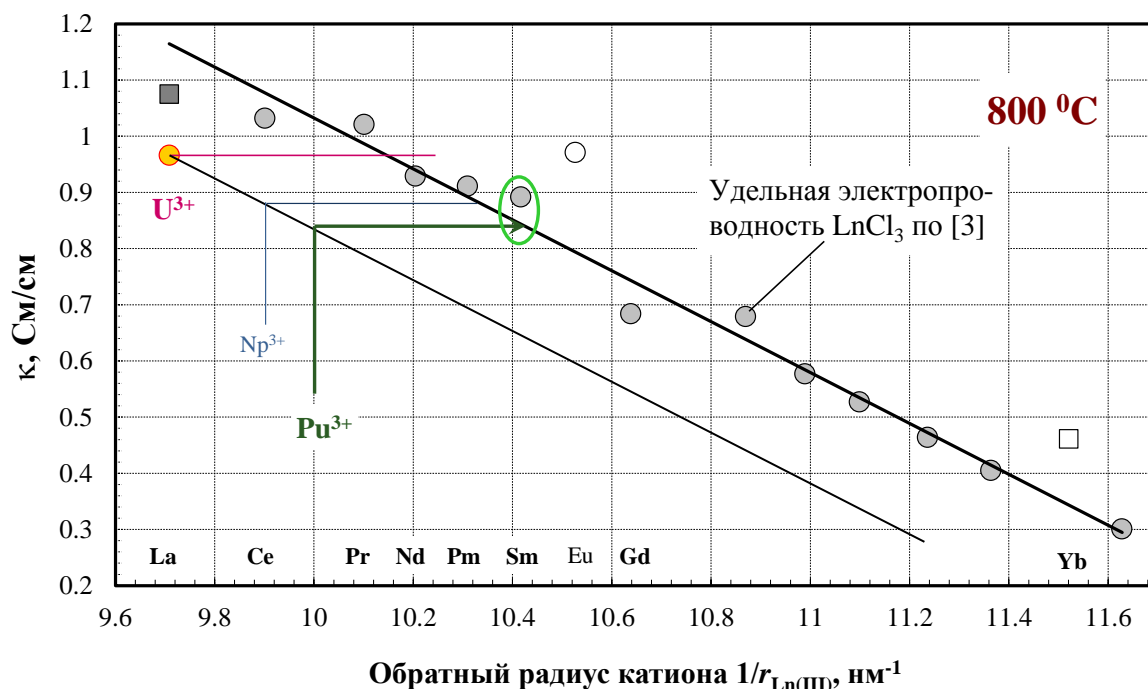


Рисунок 1 – Оценка электропроводности расплавленного  $\text{PuCl}_3$  исходя из допущения об одинаковых тенденциях в изменении электропроводности в ряду лантанидов и актинидов.

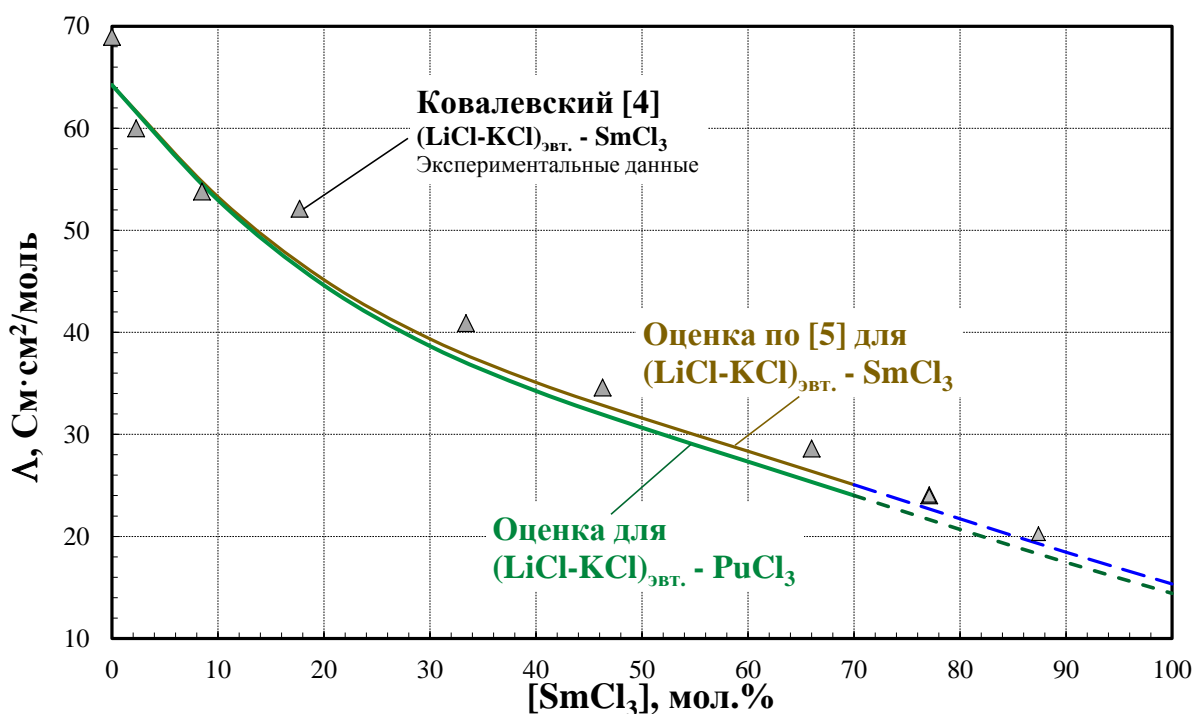


Рисунок 2 – Оценка молярной электропроводности расплава (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - PuCl<sub>3</sub>. Для сравнения на рисунок также нанесены данные по электропроводности расплавленной смеси (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - SmCl<sub>3</sub> [ ].

Электропроводность расплавленного PuCl<sub>3</sub> примерно на 6% ниже электропроводности SmCl<sub>3</sub>. Исходя из этих аналогий, получаем оценку электропроводности расплавленной квазибинарной смеси (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - PuCl<sub>3</sub>. Она показана на рисунке 2.

Молярная электропроводность смеси (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - PuCl<sub>3</sub> плавно убывает по мере увеличения концентрации PuCl<sub>3</sub> от 62.4 (LiCl-KCl) до величины 14.4 См·см/моль. Она мало отличается от электропроводности смеси (LiCl-KCl)<sub>эвт.</sub> - SmCl<sub>3</sub> [??]. Температура плавления  $t_m(\text{PuCl}_3) = 760$  °С. Поэтому величина 14.4 См·см/моль это экстраполяция электропроводности PuCl<sub>3</sub> на температуру 500 °С, необходимая для расчета электропроводности смесей.

Работа выполнена при поддержке министерства образования и науки Российской федерации, проект № 14.607.21.0084 (RFMEFI60714X0084).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013 - 240 с.
2. (Рис.1) Быстрой Г.П., Десятник В.Н., Коверда А.П. Удельная электропроводность бинарных расплавленных смесей хлоридов щелочноземельных металлов с трихлоридом урана. Депонирована в журнале Атомная энергия. № 964/9330. Реферат опубликован в журнале Атомная энергия (1978) 44 № 6, с.513.
3. Потапов А.М. Электропроводность индивидуальных расплавленных трихлоридов редкоземельных элементов I. Экспериментальные данные. Расплавы (2008) № 1, с. 20-32.
4. Ковалевский А.В., Ничков И.Ф., Шишалов В.И. Физико-химические свойства расплавленных смесей эвтектики LiCl-KCl с хлоридом самария. Ионные расплавы и твердые электролиты. Республ. межведомственный сборник научных трудов. (1986) № 1, с.37-39.
5. Потапов А.М. Программа Molten Salts. Data Organizer 1.2.
6. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М.: Атомиздат, 1972, 272 с.