

ОТГОНКА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ LiCl-KCl ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Салюлев А.Б., Потапов А.М., Шишкин В.Ю.,
Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН, Екатеринбург

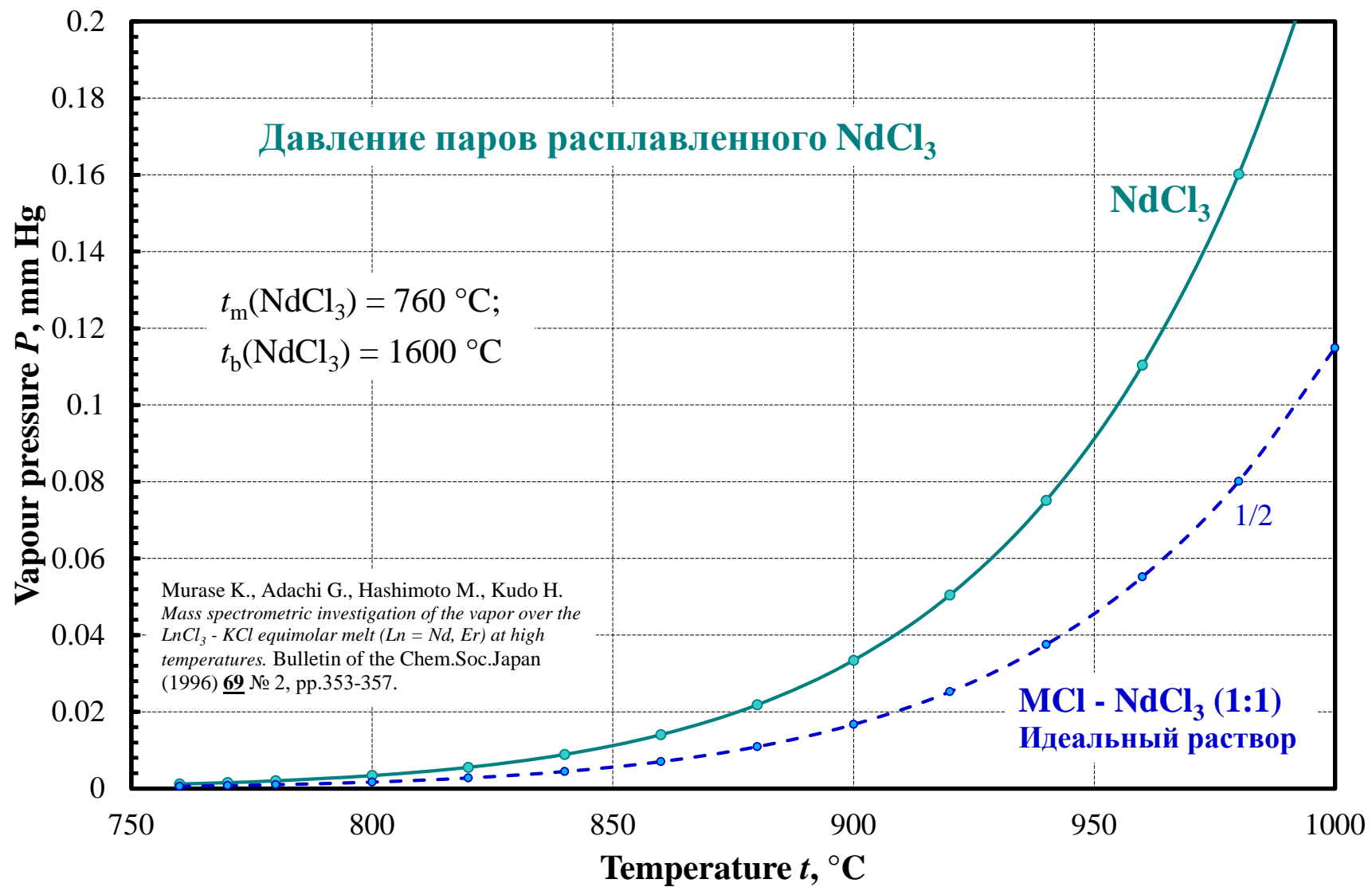
A.Potapov_50@mail.ru

В настоящее время в нескольких странах, включая Россию, разрабатывают различные варианты пирохимических (с использованием расплавленных солей) технологий, которые бы обеспечивали эффективную утилизацию отработавшего ядерного топлива и снижение объемов радиоактивных отходов. В таких технологиях одной из неизбежных операций является отгонка электролита из различных осадков, поскольку отмывка водой не может быть использована.

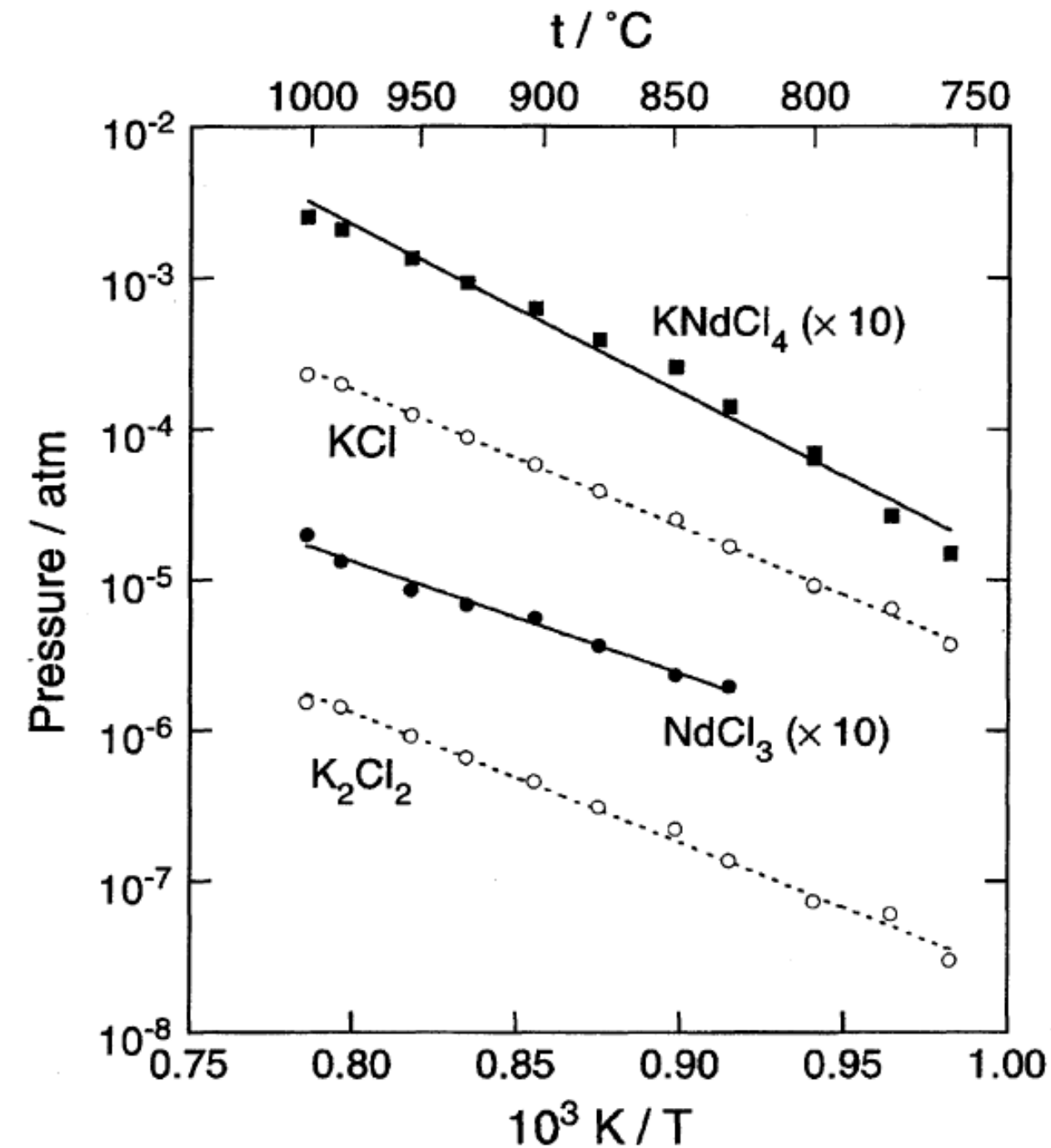
Целью настоящей работы является изучение отгонки расплавленных сред, используемых при переработке нитридного отработавшего ядерного топлива

Основные соли-растворители: LiCl-KCl и LiCl

В них растворены: CsCl, SrCl₂, BaCl₂, LaCl₃, NdCl₃, UCl₃



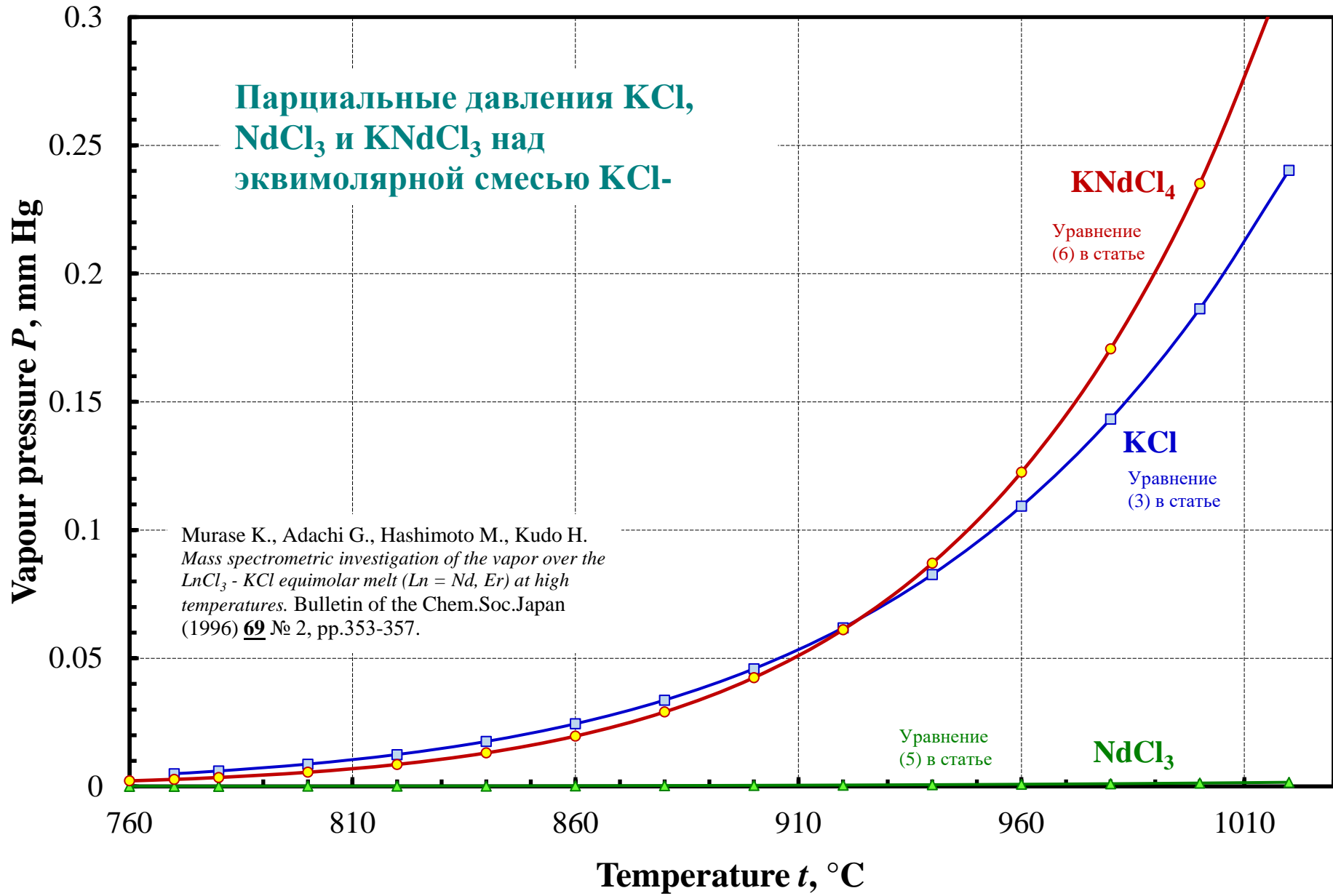
Давление паров расплавленного NdCl_3 при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $P(\text{NdCl}_3) = 0.23 \text{ мм Hg}$. Если смешать с другим расплавом в пропорции (1 : 1), то в случае идеального раствора парциальное давление NdCl_3 уменьшится вдвое.



Давления паров практически всех солей хорошо известны. Почему возникла мысль о необходимости такого исследования ?

Парциальное давление газообразных компонентов над эквимольным расплавом $\text{KCl} - \text{NdCl}_3$ в зависимости от обратной температуры

Murase K., Adachi G., Hashimoto M., Kudo H. *Mass spectrometric investigation of the vapor over the $\text{LnCl}_3 - \text{KCl}$ equimolar melt ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}$) at high temperatures.* Bulletin of the Chem.Soc.Japan (1996) **69** № 2, pp.353-357.



Поскольку основным расплавом для пирохимической переработки ОЯТ выбрана эвтектика 58.8%LiCl + 41.2mol.%KCl, то возникает вопрос, как испаряется эта эвтектика. И вообще эвтектики ?

Эвтектики не являются азеотропными смесями. Компоненты эвтектик испаряются с разной скоростью. В результате состав эвтектик постепенно изменяется. В ниже приведённых эвтектиках быстрее испаряется подчёркнутый компонент:

LiCl – KCl;

NaCl – KCl;

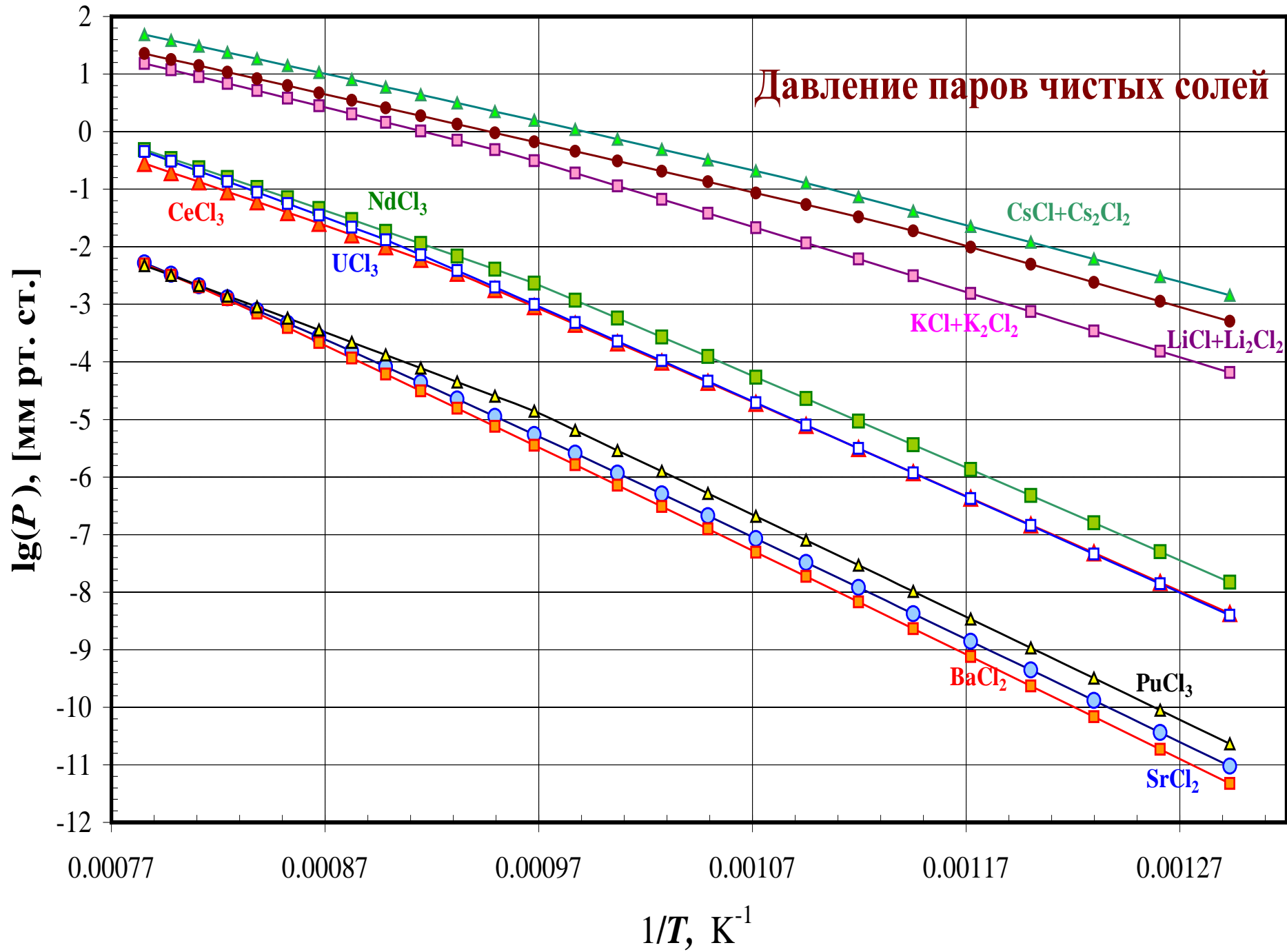
NaCl – CaCl₂.

Азеотропные смеси

Азеотропными называются смеси у которых одинаковый состав жидкой и паровой фазы. Иначе говоря, они испаряются без изменения состава

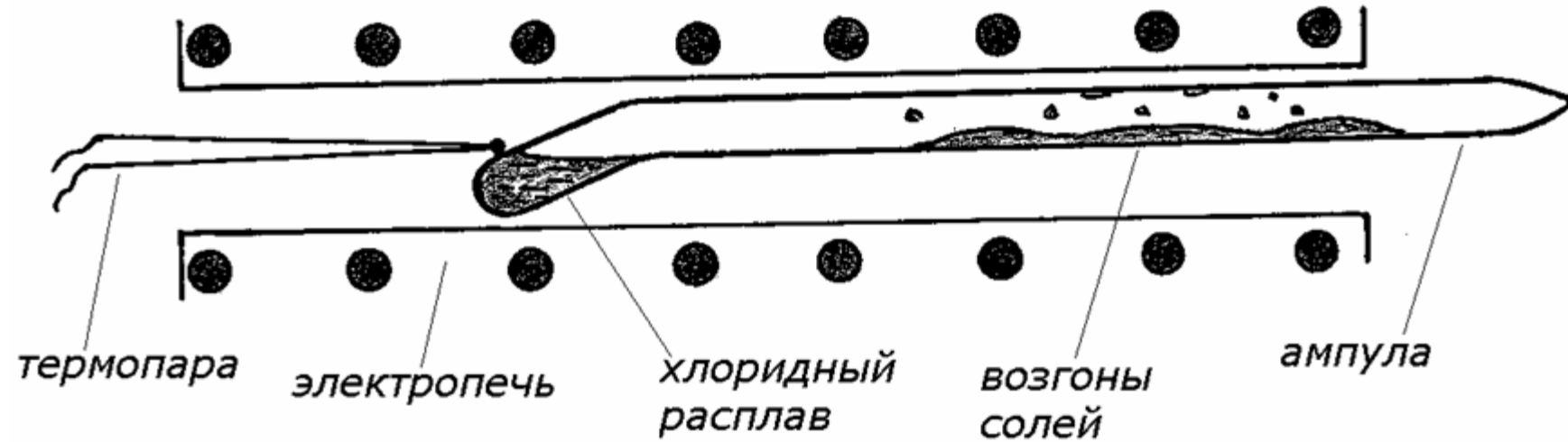
Например

1. $\text{H}_2\text{O} - 20.2\% \text{HCl}$ $t_{\text{кип.}} = 108.5 \text{ }^\circ\text{C}$
2. $\text{H}_2\text{O} - 98.3\% \text{SO}_3$ (98.3%-ная H_2SO_4) $t_{\text{кип.}} = 336.5 \text{ }^\circ\text{C}$
3. $\text{H}_2\text{O} - 96\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $t_{\text{кип.}} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$

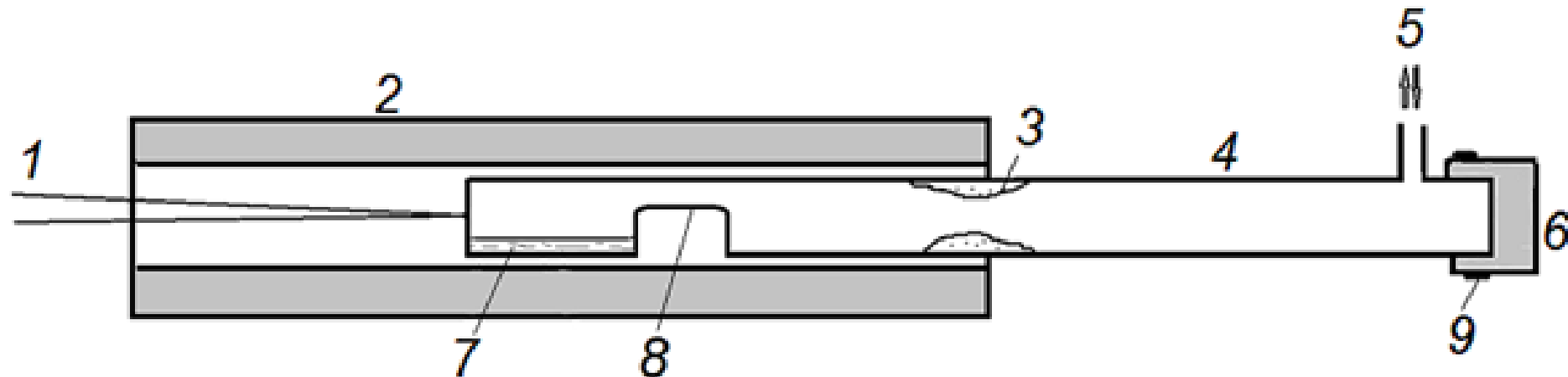


Изучали отгонку

1. В заваренных вакуумированных ампулах



2. В ампулах, присоединённых к непрерывно работающему насосу



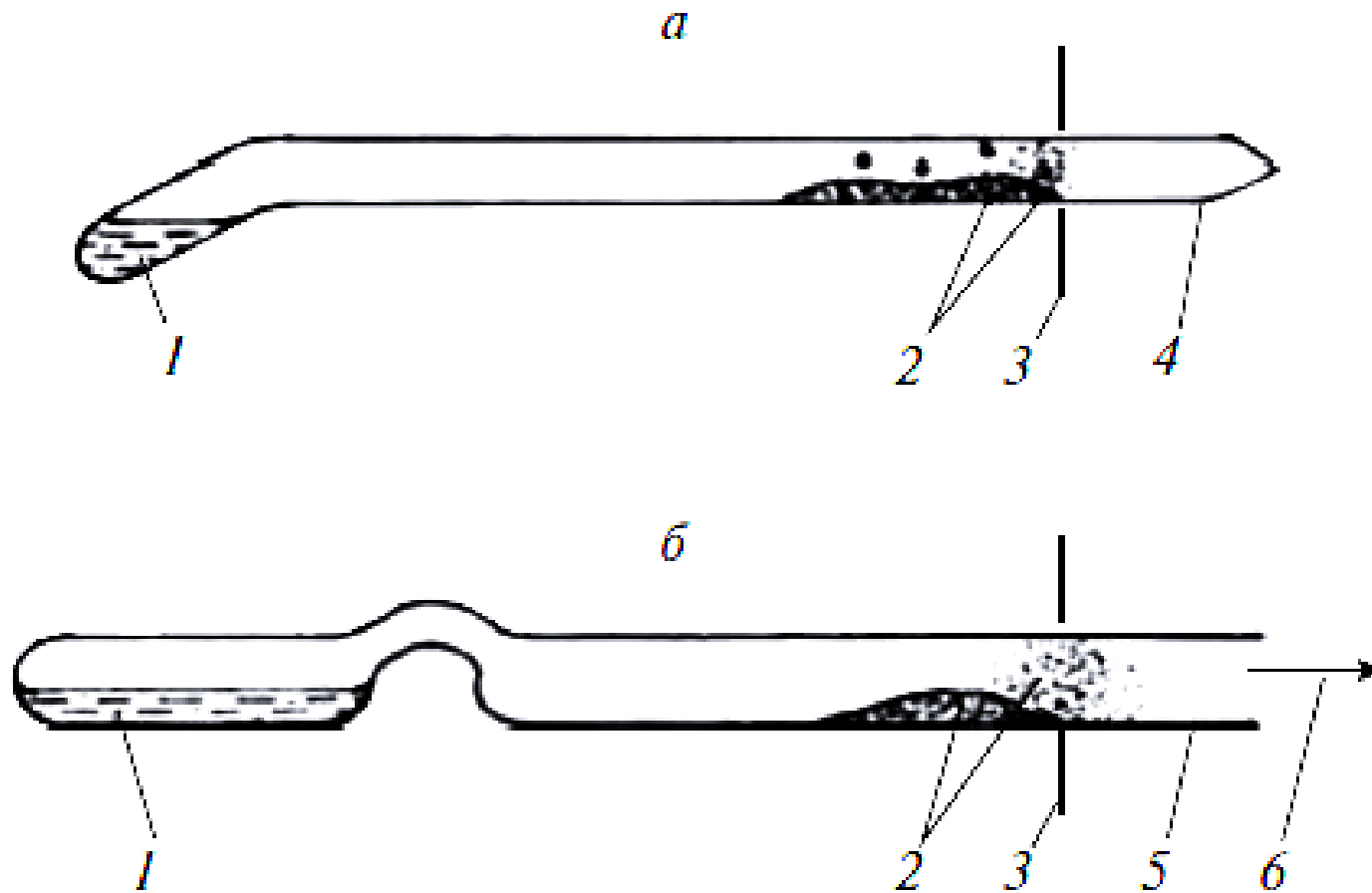
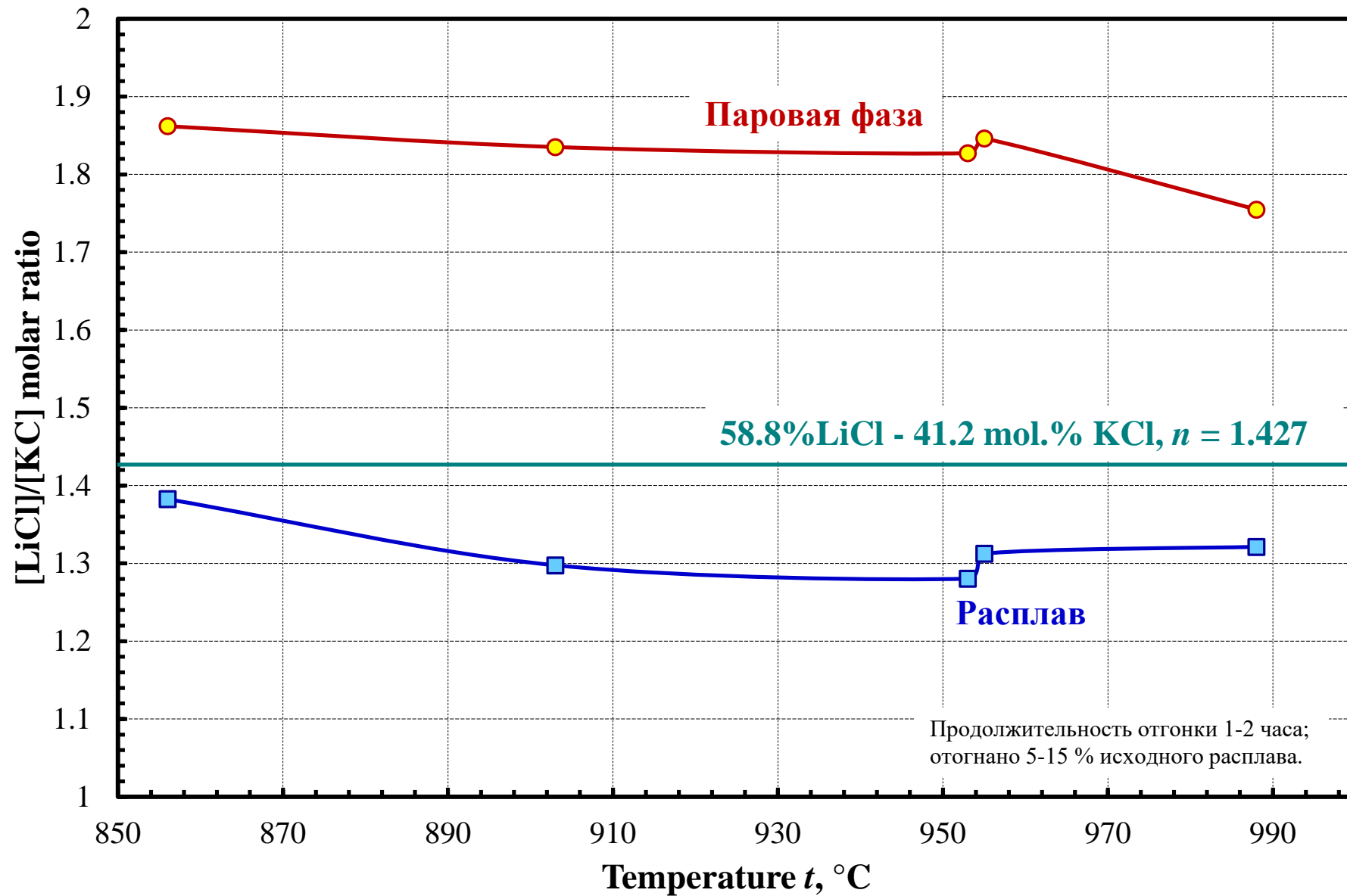
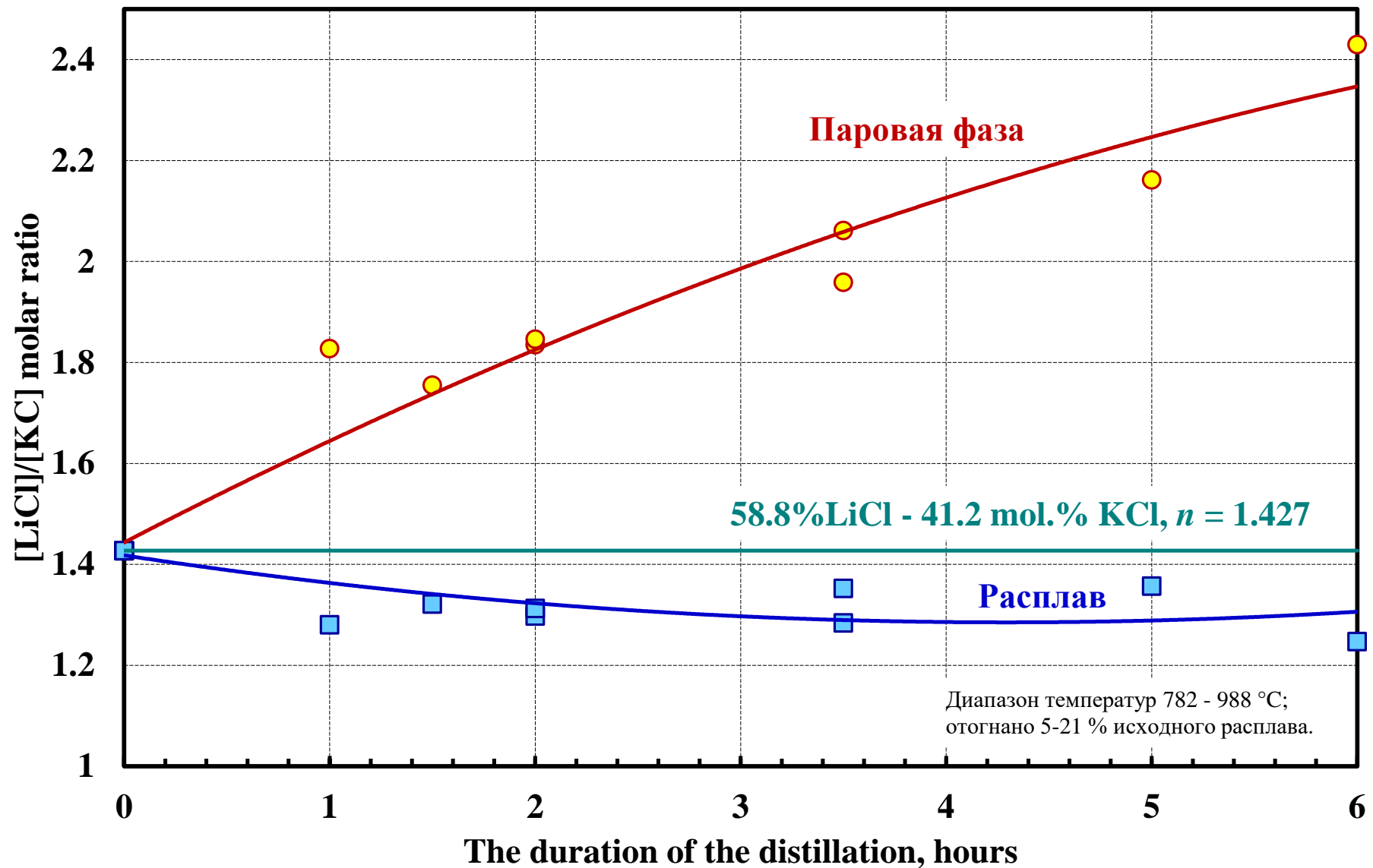


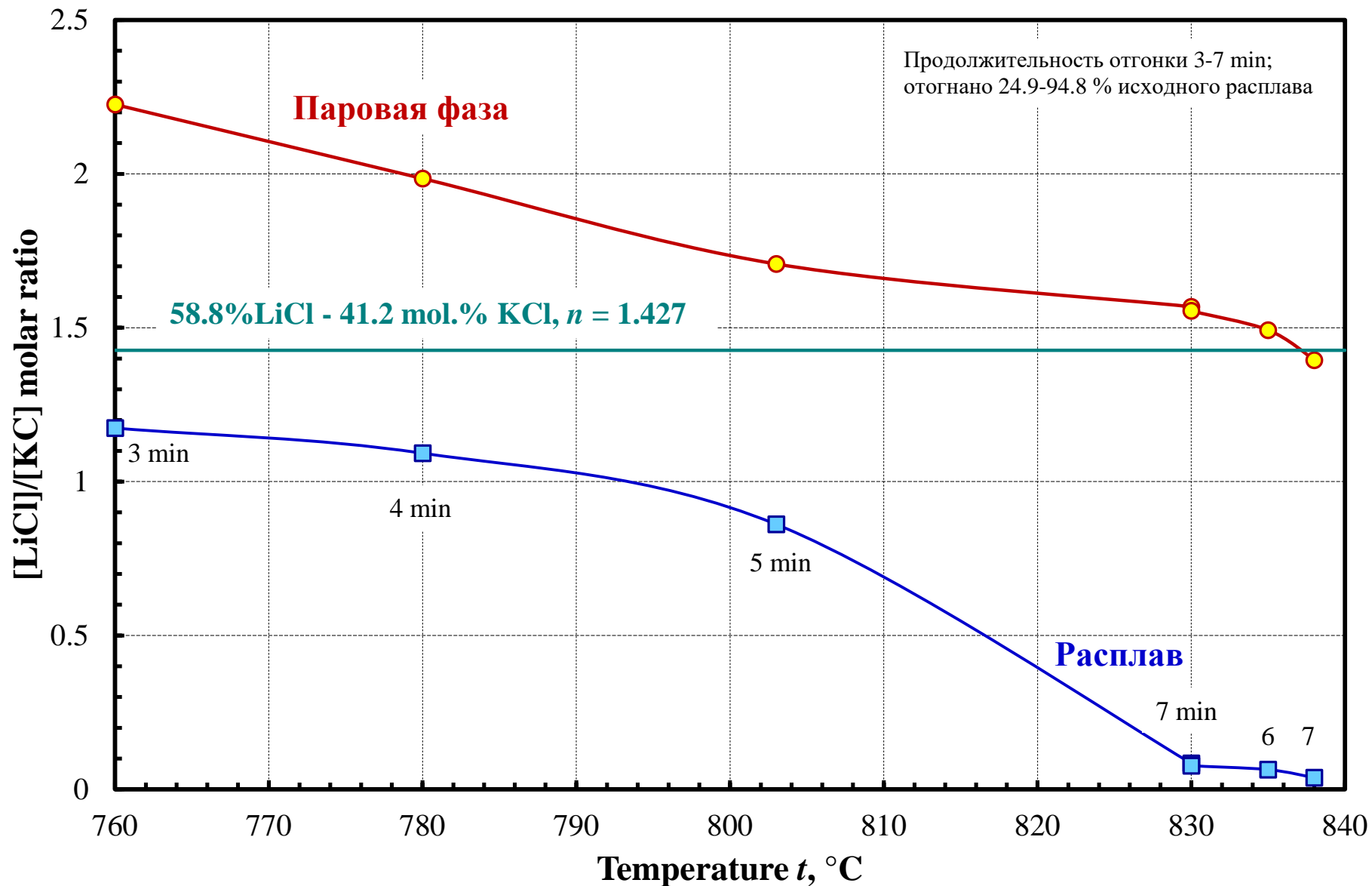
Рис. 1. Сбор возгонов солей в кварцевых ячейках: 1 – хлоридный расплав; 2 – возгоны солей; 3 – край печи; 4 – запаянная кварцевая ампула; 5 – двухкамерная кварцевая ячейка; 6 – к вакуумному насосу.



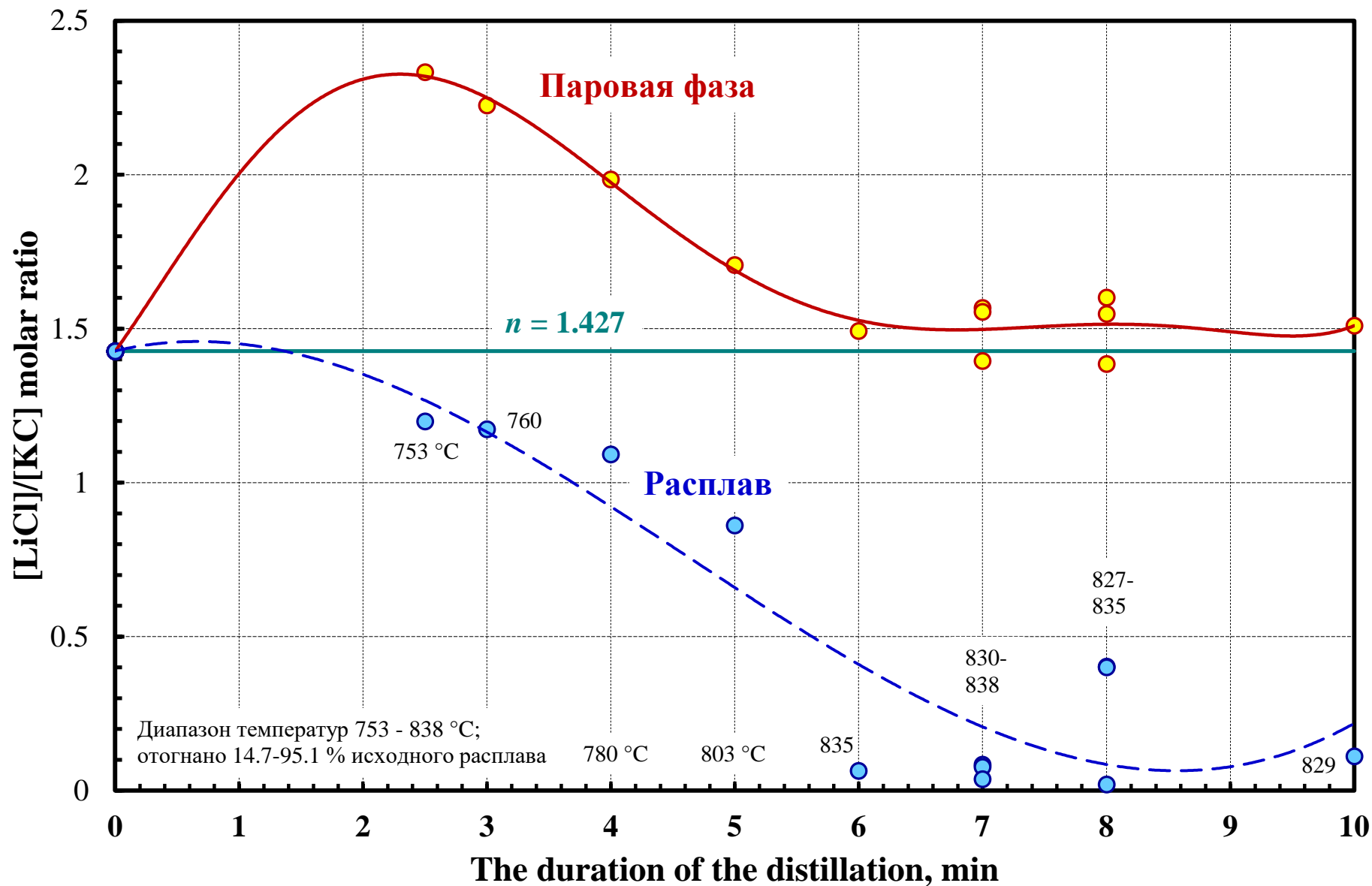
Соотношение LiCl и KCl в паровой и жидкой фазах при отгонке эвтектической смеси LiCl-KCl *в заваренных кварцевых ампулах* в зависимости от температуры отгонки



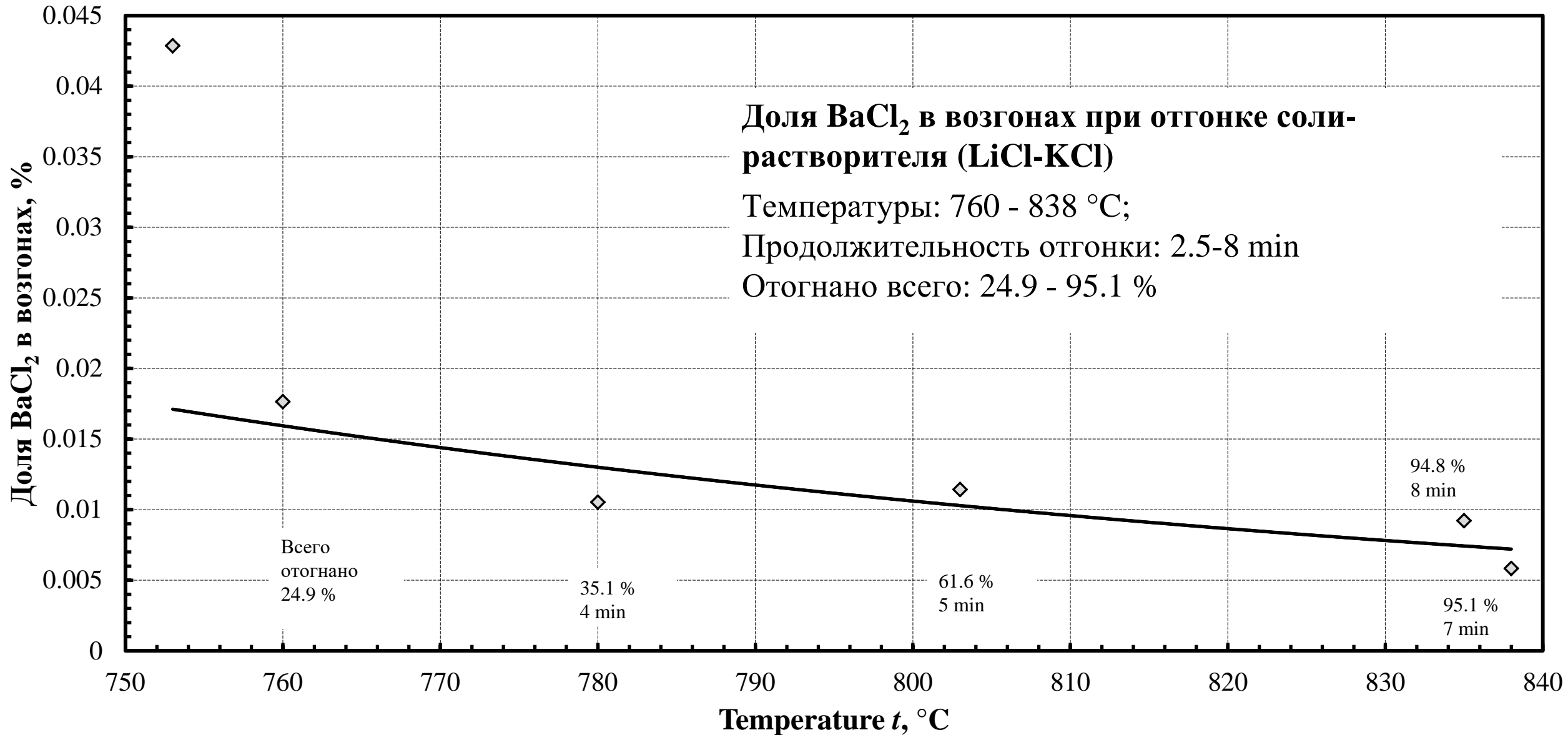
Соотношение LiCl и KCl в паровой и жидкой фазах при отгонке эвтектической смеси LiCl-KCl *в заваренных кварцевых ампулах* в зависимости от продолжительности отгонки



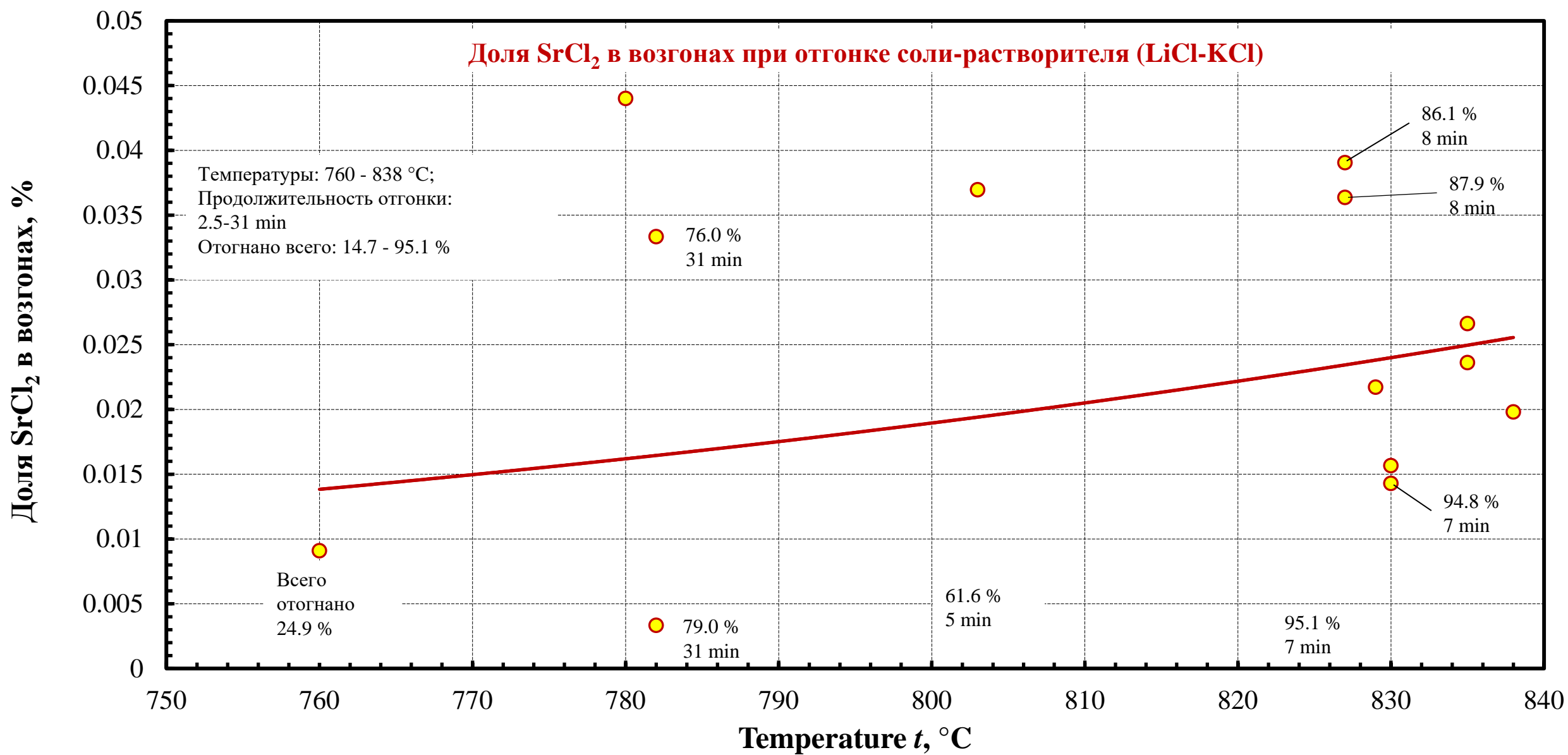
Соотношение LiCl и KCl в паровой и жидкой фазах при отгонке эвтектической смеси LiCl-KCl *при непрерывной откачке* в зависимости от температуры отгонки



Соотношение LiCl и KCl в паровой и жидкой фазах при отгонке эвтектической смеси LiCl-KCl *при непрерывной откачке* в зависимости от продолжительности отгонки

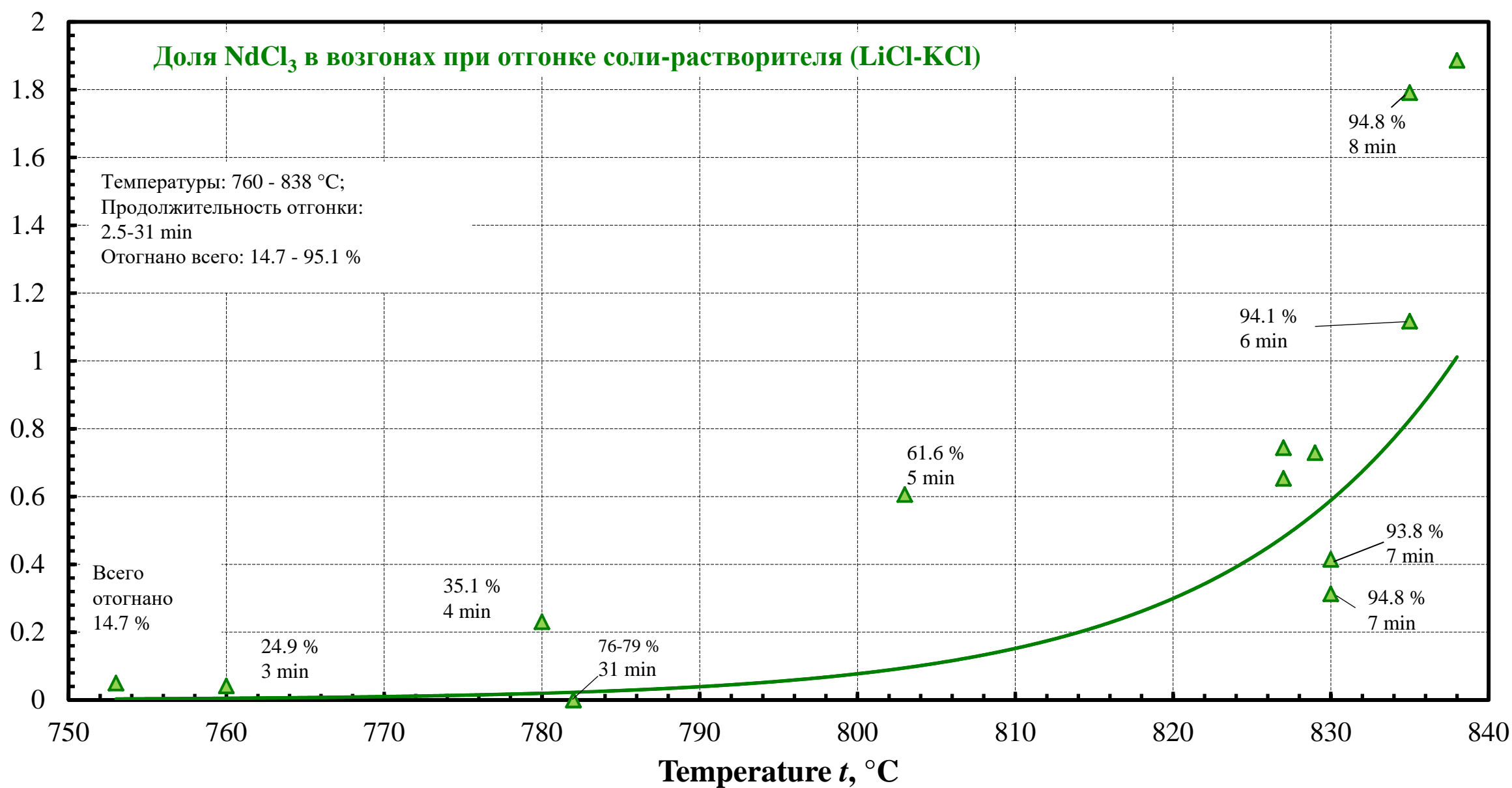


Доля BaCl_2 в паровой фазе при отгонке эвтектической смеси LiCl-KCl
при непрерывной откачке в зависимости от температуры



Доля SrCl_2 в паровой фазе при отгонке эвтектической смеси LiCl-KCl
 при непрерывной откачке в зависимости от температуры

Доля NdCl_3 в возгонах, %



Доля NdCl_3 в паровой фазе при отгонке эвтектической смеси LiCl-KCl
при непрерывной откачке в зависимости от температуры

Выводы

- 1) Эвтектики не являются азеотропными смесями. Они испаряются с изменением состава. В частности из эвтектики LiCl-KCl преимущественно испаряется LiCl.
- 2) Из расплавов на основе LiCl – KCl, содержащих BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃, в паровую фазу переходит:
 - BaCl₂ ~ 0.01 %;
 - SrCl₂ ~ 0.02 %;
 - NdCl₃ ~ 0.05 - 0.5 %;

**Спасибо за
внимание !**

Потапов Алексей Михайлович

Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург