



УДК 546.791.4:546.21

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА С ХЛОРИДАМИ УРАНА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Волкович^{*}, А.Б. Иванов¹, А.А. Рыжов¹, Д.С. Мальцев^{1,2},
А.В. Щетинский¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Университет Теннесси, Ноксвилл, США

*e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

Расплавы на основе хлоридов щелочных металлов могут быть использованы в качестве рабочих сред в различных технологических процессах, составляющих ядерный топливный цикл, включая пирохимическую переработку отработавшего ядерного топлива, производство оксидного ядерного топлива, электроосаждение и рафинирование урана. Кислород является распространённой технологической примесью, которая может оказывать влияние на ионно-координационное состояние урана в солевых расплавах.

Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия кислорода с растворами тетрахлорида урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов, в том числе в присутствии в расплаве хлоридов редкоземельных металлов (имитирующих редкоземельные продукты деления).

Эксперименты выполняли в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl–KCl, NaCl–KCl–CsCl и NaCl–CsCl при 450–750°C. Через расплавы пропускали чистый кислород и смеси O₂–Ar с содержанием кислорода около 1 и 10 %. Количество кислорода, пропускаемого через расплав, варьировали от 1 до 100 моль на 1 моль хлорида урана. За протеканием реакции следили с помощью высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения с регистрацией спектров через определённые интервалы времени.

В зависимости от температуры, катионного состава расплава и мольного отношения кислорода к урану, реакция взаимодействия кислорода с урансодержащими расплавами приводит к окислению ионов U(IV) до растворимых в расплаве ионов уранила и/или к осаждению урана в виде диоксида (таблица 1). Пример изменения спектральной картины при барботировании кислорода через урансодержащий хлоридный расплав представлен на рисунке 1. Анализ изменения спектральных кривых во времени позволил оценить кинетику изменения концентрации урана(IV). Повышение температуры, увеличение мольного отношения O₂: U(IV) или уменьшение среднего радиуса катиона соли-растворителя приводит к более быстрому уменьшению концентрации тетрахлорида урана в расплаве. На рисунке 2 представлен пример влияния температу-



ры на изменение концентрации ионов урана(IV) в расплаве. Видно, что при одних и тех же количествах пропущенного кислорода скорость окисления ионов урана(IV) возрастает.

Таблица 1. Взаимодействие кислорода с солевыми расплавами, содержащими тетрахлорид урана.

Рас- плав	T , °C	Состав газа	Исх. конц. U, мас. %	Объём газа, мл	Объём O_2 , мл	Мольное отн. $O_2 : U$	Доля урана, ост. в расплаве	Ср. сте- пень окисл. урана
LiCl– KCl	450	O_2	1.843	250	250	28.6	0.91	5.45
	450		1.837	700	700	80.5	0.84	4.82
	550		1.835	550	550	63.6	1.0	5.26
	650		1.810	800	800	92.3	0.88	4.94
	750		1.834	600	600	69.0	0.90	5.48
	550	Ar– O_2 (9.62 %)	1.814	600	58	6.7	1.0	5.71
	550	Ar– O_2 (0.966 %)	1.843	600	6	0.7	1.0	5.61
NaCl– CsCl	550	O_2	1.616	700	700	87.7	1.0	н/о
	550		1.646	1000	1000	123.5	1.0	н/о
	550		2.449	500	500	43.0	1.0	н/о
NaCl– KCl– CsCl	550	O_2	2.427	700	700	58.6	1.0	н/о

н/о – не определяли

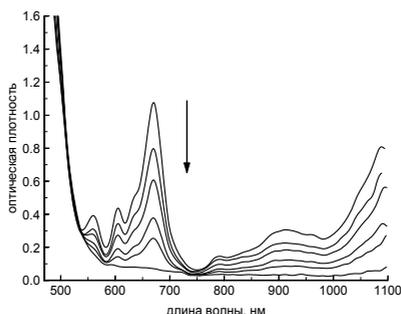


Рисунок 1. Изменение ЭСП расплава LiCl–KCl–UCl₄ при пропускании чистого кислорода. $T = 450^\circ\text{C}$. Стрелка показывает изменение спектральной картины. Объем пропущенного кислорода (сверху вниз, мл): 0, 100, 200, 300, 350, 450.



Из данных, представленных в таблице 1 видно, что в определённых условиях хлорид урана(IV) может быть окислен до хлорида уранила, $UO_2Cl_4^{2-}$, без осаждения оксида UO_2 . Таким образом, обработка расплава кислородом может быть рассмотрена в качестве возможного способа разделения урана и некоторых продуктов деления, например, элементов из группы редкоземельных металлов (РЗМ).

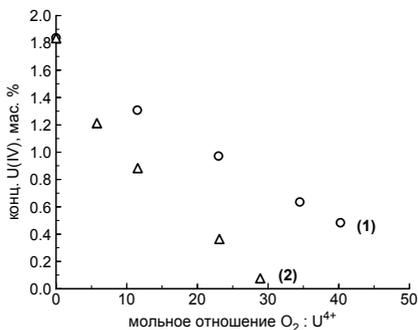


Рисунок 2. Изменение концентрации ионов U(IV) в процессе обработки расплава $LiCl-KCl-UCl_4$ кислородом при $450^\circ C$ (1) и $550^\circ C$ (2).

Ранее было показано, что хлориды РЗМ в хлоридных расплавах взаимодействуют с кислородом с образованием малорастворимых оксихлоридов или оксидов [1]. Поэтому в отдельной серии экспериментов было рассмотрено взаимодействие кислорода с расплавами, содержащими хлорид урана и хлорид неодима. На рисунке 3 представлен пример изменения спектральной картины в процессе барботирования газообразного кислорода через расплав $LiCl-KCl-UCl_4-NdCl_3$ при $550^\circ C$. Видно, что интенсивность пиков, соответствующих поглощению ионов неодима(III) уменьшается быстрее, чем пиков, соответствующих ионам урана(IV). Кроме того, ниже 550 нм заметно увеличение оптической плотности, вызванное поглощением образующихся ионов уранила.

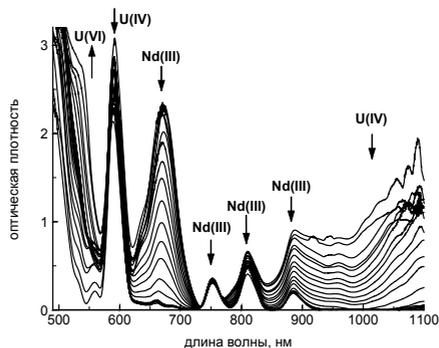


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения, зарегистрированные в процессе взаимодействия кислорода с расплавом $\text{LiCl-KCl-UCl}_4\text{-NdCl}_3$ при 550°C . Стрелками показано направление изменения спектральной картины.

Результаты экспериментов по обработке кислородом расплавов, содержащих хлориды урана и неодима, представлены в таблице 2. Видно, что в ряде случаев наблюдается снижение концентрации неодима в расплаве, а уран практически полностью остаётся в растворённом состоянии в виде ионов UCl_6^{2-} и $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$.

Таблица 2. Взаимодействие кислорода с солевыми расплавами, содержащими тетрахлорид урана и трихлорид неодима.

$T, ^\circ\text{C}$	Состав газа	Исх. конц., мас. %		Мольное отношение			Доля эл-га, ост. в расплаве	
		U	Nd	$\text{O}_2 : \text{U}$	$\text{O}_2 : \text{Nd}$	$\text{O}_2 : (\text{U}+\text{Nd})$	U	Nd
Расплав LiCl-KCl								
450	O_2	1.562	0.713	781	1036	445	1.0	0.83
550		1.567	0.715	903	1198	515	1.0	0.79
550		3.701	1.690	222	295	127	0.93	0.91
650		1.535	0.701	513	681	293	0.34	0.09
650		3.680	1.680	173	229	98	0.90	0.51
550	Ar-O_2 (0.966 %)	1.480	0.675	6	8	3	1.0	1.0
Расплав NaCl-CsCl								
650	O_2	1.504	0.536	524	892	330	0.67	0.61

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.



Список литературы

1. *Shchetinskiy A.V., Dedyukhin A.S., Volkovich V.A., Kaychenkova R.Yu., Maltsev D.S., Polovov I.B., Chukin A.V. // ECS Trans. 2018. V. 86(14). P. 341–350.*

УДК 546.831:546.791:544.65

РАЗДЕЛЕНИЕ УРАНА И ЦИРКОНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ НА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТОДАХ

В.А. Волкович^{1*}, Д.С. Мальцев^{1,2}, М.Н. Солдатова¹, А.А. Рыжов¹,
А.Б. Иванов¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Университет Теннесси, Ноксвилл, США

*e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

Расплавленные смеси хлоридов щелочных металлов рассматриваются в качестве рабочих сред при разработке перспективных пироэлектрохимических методов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Разделение делящихся материалов и продуктов деления в подобных технологиях может проводиться электрохимически. Среди всех продуктов деления цирконий обладает наиболее близкими к урану электрохимическими свойствами. Деление ядер урана и плутония приводит к образованию нескольких изотопов циркония (от Zr_{91} до Zr_{97}). В зависимости от энергии нейтронов, типа ядерного топлива, глубины выгорания и времени выдержки, поступающее на переработку ОЯТ может содержать 5–13 кг циркония на тонну (в виде продуктов деления, исключая цирконий в составе оболочек тепловыделяющих элементов реакторов на тепловых нейтронах). Разница в потенциалах выделения урана и циркония из хлоридных расплавов на твёрдых катодах составляет 200–400 мВ и электрохимическое разделение урана и циркония в солевых расплавах является сложной задачей. Целью настоящей работы являлось изучение электрохимического поведения урана и циркония в расплавах на основе эвтектической смеси $3LiCl-2KCl$ с использованием методов циклической вольтамперометрии и катодной поляризации. Эксперименты выполняли в расплавах $LiCl-KCl-ZrCl_4$, $LiCl-KCl-UCl_4$, $LiCl-KCl-UCl_3$ и $LiCl-KCl-ZrCl_4-UCl_4$.

Восстановление ионов циркония(IV) на вольфрамовом катоде до $Zr(0)$ происходит в две стадии. Потенциалы выделения металла находились в интервале от -2.17 до -2.07 В (при $532-637$ °С) относительно хлорного электрода сравнения. В качестве жидких электродов были рассмотрены цинк, галлий и эвтектический сплав галлий–цинк (3.64 мас. %