



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

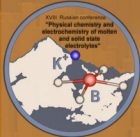
¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

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. %



Zn). Переход от твёрдого электрода к жидкометаллическому привёл к заметному сдвигу потенциала выделения циркония в положительную область. Примеры поляризационных кривых представлены на рисунке 1. При температуре около 550 °С потенциал выделения циркония на вольфрамовом катоде составил –2.128 В, на цинковом катоде –1.984 В и на катоде из эвтектического сплава Ga–Zn –1.745 В.

Поляризация катода из сплава Ga–Zn в расплаве $\text{LiCl-KCl-ZrCl}_4\text{-UCl}_4$ показала, что восстановление ионов U(IV) до U(III) и осаждение циркония происходят при близких потенциалах, а потенциал выделения урана был существенно отрицательнее, рисунок 2. Исходя из полученных результатов наиболее интересным для разделения урана и циркония материалом катода был признан жидкометаллический галлий-цинковый электрод.

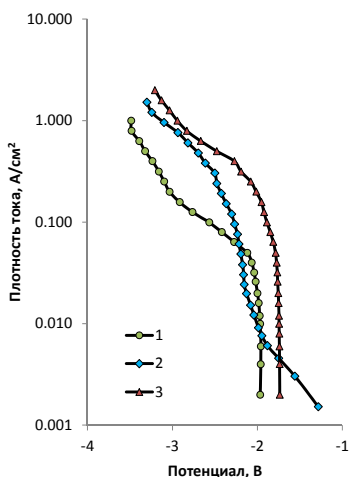


Рисунок 1. Поляризация катодов из цинка (1), вольфрама (2) и эвтектического сплава Ga–Zn (3) в расплаве LiCl-KCl-ZrCl_4 при 550–570 °С.

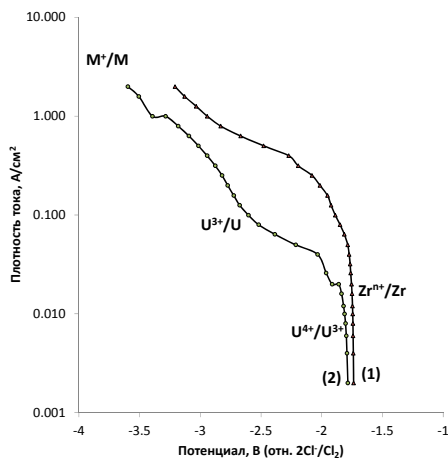
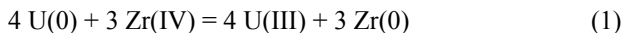


Рисунок 2. Поляризация катода из эвтектического сплава Ga–Zn в расплаве LiCl–KCl–ZrCl₄ при 550 °C (1) и LiCl–KCl–UCl₄ при 524 °C (2).

Достижимую величину коэффициента разделения урана и циркония определяли в статических условиях. С этой целью выдерживали в контакте сплав Ga–Zn–U–Zr и солевой расплав LiCl–KCl–UCl₃–ZrCl₄. За ходом процесса следили по изменению потенциала жидкого металлического сплава. Общая продолжительность эксперимента при 540 °C составила 29 ч. Исходные концентрации урана и циркония в сплаве составляли 12.060 и 2.663 мас. %, соответственно; в солевом электролите – 0.568 и 0.275 мас. %. После выдержки концентрации урана и циркония в металлическом сплаве составили 0.10 и 6.08 мас. %, соответственно; в солевом электролите – 1.23 и 0.029 мас. %. Расчёты показали, что протекающая реакция соответствует обменному процессу, описываемому уравнением:



Коэффициент распределения урана между металлической и солевой фазами составил 0.081, циркония – 209.7. Таким образом, термодинамически возможный коэффициент разделения урана и циркония в системе «хлоридный расплав LiCl–KCl – металлический сплав Ga–Zn» составляет 2580, что подтверждает возможность эффективного разделения урана и циркония с использованием жидкого катода на основе эвтектического сплава галлий–цинк.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 17–73–20156).