

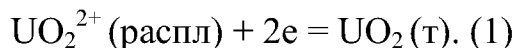
**ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА КАТОДНЫХ ОСАДКОВ $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$
ОТ ТОКА ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ИХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ
ПОЛУЧЕНИИ ИЗ РАСПЛАВА $(\text{NaCl-KCl})_{\text{экв}}\text{-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ThCl}_4$**

© В. Е. Кротов, Е. С. Филатов, 2013

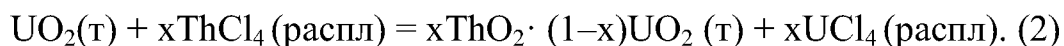
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, vekro@ihte.uran.ru

Твердые растворы $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ являются перспективным ядерным горючим реакторов на быстрых нейтронах. Они позволяют вовлечь в топливный цикл большие запасы природного тория в результате образования из него делящегося изотопа урана с массовым числом 233.

Осадки $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ получали на катоде при электролизе расплавленного электролита $(\text{NaCl-KCl})_{\text{экв}}\text{-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ThCl}_4$. Процесс его образования можно упрощенно представить с помощью двух реакций. Первая из них – восстановление на катоде ионов уранила до диоксида



Появившийся диоксид урана вступает в реакцию обмена с тетрахлоридом тория с образованием твердого раствора по реакции



Последующая кристаллизация UO_2 протекает на поверхности твердого раствора с внедрением в его кристаллическую решетку. Одновременно протекает и реакция обмена с диоксидом урана, находящимся в составе твердого раствора.

Содержание диоксидов урана и тория в катодном осадке зависит от соотношения скоростей реакций восстановления и обмена. Скорость электрохимической реакции (1) определяется плотностью тока электролиза. Ее достаточно просто можно варьировать, изменяя ток в процессе электролиза. Скорость реакции обмена (2) пропорциональна концентрации ионов Th^{4+} в объеме электролита.

В работе исследовано влияние тока электролиза на средний состав катодных осадков $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$. Экспериментальные данные представлены на рис. 1. Как и следовало ожидать, при его увеличении от 0,030 до 0,110 А (начальная плотность тока составляет 0,08 и 0,23 А/см² соответственно) содержание диоксида тория в катодном осадке уменьшается с 50 до 30 мол.%. Такое изменение состава $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ объясняется возрастанием скорости реакции (1) и сохранении неизменной скорости реакции (2). При значении тока электролиза менее 0,030 А можно было ожидать увеличение содержания ThO_2 в оксидной фазе в результате уменьшения скорости реакции (1). Однако количественный состав катодного осадка $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ не изменился.

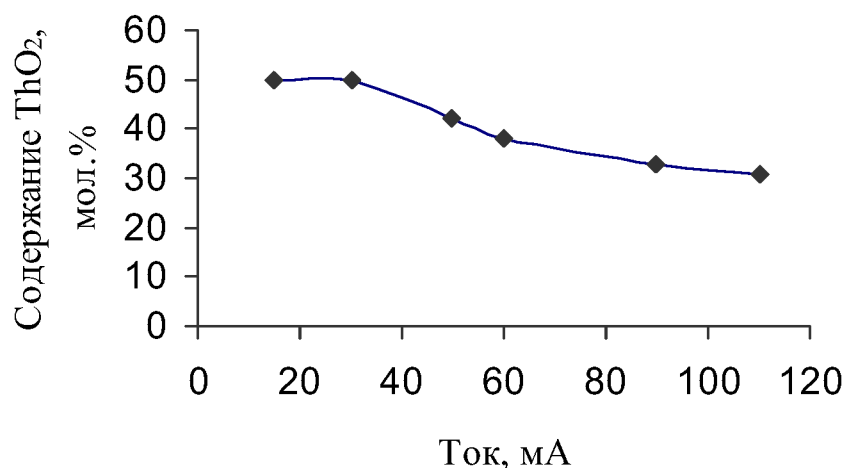
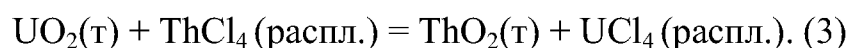


Рис. 1. Зависимость содержания ThO₂ в катодных осадках UO₂-ThO₂ от тока электролиза. Расплав, мас. %: (NaCl-KCl)_{экв}-UO₂Cl₂(10)-ThCl₄(17) 750 °C

Содержание диоксида тория в нем составляет 50 мол.%. Его можно считать предельно возможным в оксидной фазе UO₂-ThO₂ при совместном протекании на катоде реакций восстановления (1) и обмена (2). Для проверки этого заключения мы оценили константу равновесия реакции взаимодействия диоксида урана с тетрахлоридом тория.

Из-за отсутствия в литературе данных для твердого раствора UO₂-ThO₂ проведен расчет условной константы равновесия K* реакции полного замещения урана на торий в диоксиде по реакции



В расплаве (NaCl-KCl)_{экв} ее величина $K^* = K \cdot \gamma_{\text{ThCl}_4} / \gamma_{\text{UCl}_4} = [\text{UCl}_4] / [\text{ThCl}_4]$ оказалась близка к 1 при температуре 1000 К, здесь γ – коэффициент активности. Следовательно, только половина урана может замещаться торием, что и установлено экспериментально.