УДК 546.791.3:546.21

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА С ТРИХЛОРИДОМ УРАНА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. В. А. Волкович^a, *, А. Б. Иванов a , А. А. Рыжов a , Д. С. Мальцев a,b , А. В. Щетинский a

^aУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия ^bУниверситет Теннеси, Ноксвилл, США *e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

Поступила в редакцию 02.12.2020 г. После доработки 19.12.2020 г. Принята к публикации 21.12.2020 г.

Исследованы процессы взаимодействия кислорода и кислородсодержащих газовых смесей (Ar $-O_2$, O_2-H_2O , Ar $-O_2-H_2O$ различного состава) с хлоридными расплавами, содержащими ионы урана(III). Эксперименты проводили в расплаве LiCl при 750°C и эвтектической смеси LiCl-KCl при 550 и 750°C. Содержание урана в расплавах варьировали в диапазоне 0.3-3.5 мас. %. Исследовано влияние мольного отношения кислорода к урану и состава газовой смеси на степень осаждения урана из расплава и состав образующихся продуктов.

Ключевые слова: уран, кислород, хлоридные расплавы, окисление, отработавшее ядерное топливо

DOI: 10.31857/S0235010621030130

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных вопросов развития современной атомной энергетики является замыкание ядерного топливного цикла, предусматривающее переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). На сегодняшний день в промышленных масштабах ОЯТ перерабатывается с использованием экстракционного метода (PUREX-процесса). Этот метод подразумевает использование водных и органических сред, которые имеют существенные недостатки: склонность к радиолизу, высокую концентрацию замедлителей нейтронов, образование жидких радиоактивных отходов (РАО), требующих переработки и захоронения. В качестве альтернативы водным методам переработки ОЯТ рассматриваются пирохимические процессы [1, 2]. Одним из таких процессов является переработка в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов. Такие среды, по сравнению с водными, устойчивы к радиолизу, позволяют работать с высоким концентрациями делящихся нуклидов, их использование не приводит к образованию жидких РАО. Солевые расплавы также могут быть использованы для производства ядерного топлива (оксидного и металлического).

Пирохимические процессы в солевых расплавах реализуют в инертной атмосфере. Кислород и влага являются распространенными технологическими примесями, которые могут оказывать влияние на ионно-координационное состояние металлов (делящихся элементов и продуктов деления) в солевых расплавах. С другой стороны, обработка расплава кислородсодержащими газами может быть использована для очистки технологических электролитов от примесных элементов. Взаимодействие кислорода с расплавами, содержащими хлориды редкоземельных элементов, приводит к осаждению соответствующих оксихлоридов [3, 4]. Так, в работах [5–7] было исследовано вза-

имодействие влажного аргона с расплавами LiCl—CaCl₂, содержащими ионы церия, неодима, урана и плутония. Было показано [6], что ионы урана(III) обладают большим сродством к кислороду, чем ионы неодима(III), а совместное осаждение неодима и урана не приводит к образованию смешанных соединений. Расплавы, содержащие трихлорид урана, используют на стадиях электролитического выделения и рафинирования урана. Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия кислорода и кислородсодержащих газовых смесей с расплавами LiCl—UCl₃ при LiCl—KCl—UCl₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в расплавах на основе хлорида лития при 750° С и эвтектической смеси хлоридов лития и калия при 550 и 750° С. Индивидуальные хлориды щелочных металлов (LiCl, Panreac, PA-ACS; KCl, х. ч.) предварительно подвергали сушке в вакууме при температуре 300° С в течение нескольких часов, после чего нагревали до температуры плавления. Через расплавленную соль барботировали смесь хлора и хлороводорода, после чего проводили дегазацию путем вакуумирования в течение часа. Эвтектическую смесь LiCl–KCl готовили сплавлением индивидуальных хлоридов лития и калия, подготовленных вышеописанным методом. Солевые смеси, содержащие трихлорид урана, были получены сплавлением необходимого количества UCl $_3$ с солями-растворителями (LiCl и LiCl–KCl). Концентрация урана в приготовленных расплавах составляла 0.25-3.5 мас. %.

Для определения влияния кислорода на поведение урана (III) через расплавы барботировали кислород и смеси аргон—кислород (с содержанием кислорода 0.966 и 9.62 мол. %, ООО "ПГС-сервис"). Количество пропущенного через расплав кислорода варьировали от 5 до 50 моль на 1 моль UCl₃. Скорость пропускания газа через расплав составляла 15—30 мл/мин. С целью установления возможного влияния влаги кроме сухих газов использовали также влажные — смеси O_2 — H_2O и Ar— O_2 — H_2O . Относительная влажность газов составляла 12 и 78%, что при 25°C соответствовало содержанию воды 0.38 и 2.45 об. % соответственно. В расплавленные соли газовые смеси подавали через кварцевый капилляр с внутренним диаметром 3 мм.

По окончании каждого эксперимента из отстоявшегося расплава отбирали пробу для химического анализа. Для определения фазового состава образующихся осадков, замороженные солевые плавы, содержащие продукты взаимодействия расплавов с кислородом и кислородсодержащими газовыми смесями, размывали водой, осадок отмывали от растворимых солей. Полученные осадки анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометер PANalytical X'Pert PRO MPD, излучение $Cu\ K\alpha$, $Ni\ \phi$ ильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пропускание кислорода или кислородсодержащих газовых смесей через расплавы, содержащие трихлорид урана, приводило к окислению урана. Об этом свидетельствовало изменение окраски расплава с темной красно-фиолетовой, характерной для расплавов, содержащих уран(III), до желто-оранжевой или желтой, указывающей на присутствие ионов уранила. Замороженные солевые плавы обычно также имели желтый цвет. Только после экспериментов с минимальным количеством кислорода цвет замороженных плавов был зеленым.

В табл. 1 представлены результаты проведенных экспериментов по взаимодействию кислорода и кислородсодержащих газовых смесей с расплавами $LiCl-UCl_3$ и $LiCl-UCl_3$.

Кроме увеличения степени окисления пропускание кислорода через исследованные расплавы приводило к изменению концентрации урана в расплаве и образованию

Таблица 1. Степень осаждения урана из расплавов $LiCl-UCl_3$ и $LiCl-KCl-UCl_3$ при обработке кислородсодержащими газовыми смесями

| Расплав (<i>T</i> , °C) | Состав газа | Кол-во кислорода, моль $O_2/$ моль UCl_3 | Скорость подачи газа, см ³ /мин | Исх. конц. U в расплаве, мас. % | Степень осаждения урана, % |
|-----------------------------|--|--|--|---------------------------------------|----------------------------------|
| LiCl-UCl ₃ | O_2 | 5 | 19 | 2.88 | 30.2 |
| (750) | | 15 | 28 | 2.88 | 6.8 |
| | | 30 | 17 | 2.88 | 65.4 |
| | | 50 | 24 | 2.88 | 83.1 |
| | $O_2 + H_2O(0.38\%)$ | 15 | 28 | 2.88 | 12.3 |
| | $O_2 + H_2O (2.45\%)$ | 15 | 28 | 2.88 | 2.1 |
| | $Ar + O_2 (0.966\%)$ | 5 | 20 | 0.26 | 76.6 |
| | $Ar + O_2 (9.62\%)$ | 5 | 13 | 1.21 | 17.3 |
| | Ar + O ₂ (0.966%) + + H ₂ O (0.38%) | 5 | 20 | 0.24 | 54.8 |
| LiCl-KCl- | O_2 | 5 | 28 | 3.49 | 31.2 |
| UCl ₃ (550) | | 15 | 28 | 3.49 | 12.9 |
| | | 30 | 33 | 3.49 | 1.4 |
| | | 50 | 47 | 3.49 | 25.5 |
| | $O_2 + H_2O(0.38\%)$ | 15 | 38 | 3.49 | 3.4 |
| | $O_2 + H_2O (2.45\%)$ | 15 | 13 | 2.61 | 0 |
| | $Ar + O_2 (0.966\%)$ | 5 | 30 | 0.26 | 8.0 |
| | $Ar + O_2 (9.62\%)$ | 5 | 26 | 1.31 | 18.3 |
| | Ar + O ₂ (0.966%) + + H ₂ O (0.38%) | 5 | 29 | 0.26 | 57.9 |
| LiCl-KCl- | O_2 | 5 | 25 | 3.49 | 9.5 |
| UCl ₃ (750) | | 15 | 20 | 3.49 | 12.0 |
| | | 30 | 23 | 3.49 | 3.4 |
| | | 50 | 17 | 3.49 | 45.0 |
| | $O_2 + H_2O(0.38\%)$ | 15 | 37 | 3.49 | 10.9 |
| | $O_2 + H_2O (2.45\%)$ | 15 | 33 | 2.61 | 0 |
| | $Ar + O_2 (0.966\%)$ | 5 | 19 | 0.26 | 12.0 |
| | $Ar + O_2 (9.62\%)$ | 5 | 23 | 1.31 | 14.5 |
| | Ar + O ₂ (0.966%) + + H ₂ O (0.38%) | 5 | 32 | 0.26 | 25.0 |

малорастворимых соединений. Степень осаждения урана, приведенную в табл. 1, рассчитывали по разнице начальной и конечной концентрации урана в солевой фазе. Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что использование сухого кислорода не позволяет количественно осадить уран из расплавов, содержащих уран(III), даже при пропускании 50-кратного молярного избытка кислорода, по отношению к урану. Причиной этого является образование растворимых соединений урана высшей степени окисления (вероятно, хлорида уранила). Следует отметить, что величина мольного отношения пропущенного через расплав кислорода к присутствовавшему урану не оказывала однозначного влияния на степень осаждения урана. При

| КСI–UCI ₃ кислородом и кислородсодержащими газовыми смесями | | | | | |
|--|---|--|--|--|--|
| Расплав (<i>T</i> , °C) | Состав газа-осадителя и мольное отношение (МО) O_2 : U | Фазовый состав осадка | | | |
| LiCl-UCl ₃ (750) | $O_2, MO = 5$ | U ₃ O ₈ , UO _{2.86} ·1.5H ₂ O | | | |
| | $O_2, MO = 15$ | U_3O_8 , $UO_2(OH)_2$, $UO_{2.86} \cdot 1.5H_2O$ | | | |
| | $O_2, MO = 30$ | U_3O_8 , $Li_2U_3O_{10}$, $(UO_2)_8O_2(OH)_{12}$ ·12 H_2O | | | |
| | $O_2, MO = 50$ | UO_3 , $Li_2U_2O_7$, $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 12H_2O$ | | | |
| | $O_2 + H_2O (0.38\%), MO = 15$ | U ₃ O ₈ , UO _{2.86} ·1.5H ₂ O | | | |
| | $O_2 + H_2O$ (2.45%), $MO = 15$ | U_3O_8 , $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 12H_2O$ | | | |
| | $Ar + O_2 (0.966\%), MO = 5$ | UO ₂ , LiUO ₃ | | | |
| | $Ar + O_2 (9.62\%), MO = 5$ | UO_2 | | | |
| | $Ar + O_2 (0.966\%) + H_2O$ (0.38%), $MO = 5$ | U_3O_8 , $(UO_2)_8O_2(OH)_{12}$ ·12 H_2O | | | |
| LiCl-KCl-UCl ₃ (550) | $O_2, MO = 5$ | UO ₂ , LiUO ₃ , K ₂ U _{6.4} O _{20.2} | | | |
| | $Ar + O_2 (0.966\%), MO = 5$ | U_2O_5 , UO_3 , $(UO_2)_8O_2(OH)_{12}$ ·12 H_2O | | | |
| | $Ar + O_2 (9.62\%), MO = 5$ | UO ₂ ; LiUO ₃ | | | |
| | $Ar + O_2 (0.966\%) + H_2O$ (0.38%), $MO = 5$ | U_3O_7 ; $K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6\cdot 8H_2O$ | | | |
| LiCl-KCl-UCl ₃ (750) | O_2 , $MO = 15$ | UO_2 , Li UO_3 , $K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$ | | | |
| | $O_2, MO = 30$ | $UO_3, K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6.8H_2O$ | | | |
| | $O_2, MO = 50$ | $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$, $(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}$ ·12H ₂ O | | | |
| | $Ar + O_2 (0.966\%), MO = 5$ | $LiUO_3$, $K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6$ ·8 H_2O | | | |

Таблица 2. Фазовый состав осадков, полученных при обработке расплавов LiCl−UCl₃ и LiCl− KCl−UCl₃ кислородом и кислородсодержащими газовыми смесями

использовании влажного кислорода степень осаждения урана в большинстве случаев снижалась.

 U_2O_5 , $K_2U_{6,4}O_{20,2}$

 $Ar + O_2 (0.966\%) + H_2O$ (0.38%), MO = 5

Очевидно, что степень взаимодействия расплавленной соли с кислородом во многом будет определяться площадью контакта фаз. При барботировании газа через расплав большая часть кислорода покидала систему, не вступив в реакцию. Разбавление кислорода инертным газом могло оказать влияние на полноту протекания реакции — при одном и том же количестве пропускаемого кислорода объем пропускаемого газа и, следовательно, продолжительность контакта фаз будет больше при использовании смесей $Ar-O_2$. Полученные результаты, однако, показали, что только в расплаве LiCl— UCl_3 использование аргон-кислородной смеси с содержанием кислорода около 1% привело к увеличению степени осаждения урана. В остальных случаях степень осаждения урана смесями $Ar-O_2$ была аналогичной, либо ниже, чем при использовании чистого кислорода. Обработка расплавов тройными смесями $Ar-O_2-H_2O$ в большинстве случаев не показало какого-либо однозначного увеличения степени осаждения урана по сравнению с сухим кислородом или аргон-кислородными смесями.

Замороженные солевые плавы, полученные после экспериментов, размывали водой, осадок отмывали от растворимых солей, высушивали и анализировали методом рентгеновской дифракции. Полученные результаты представлены в табл. 2. В результате взаимодействия расплавов, содержавших хлорид урана(III), с кислородом и кислородсодержащими газовыми смесями образовывался широкий спектр соединений урана высших степеней окисления. В осадках были обнаружены оксиды урана (UO_2 , U_2O_5 , U_3O_7 , U_3O_8 , UO_3) и моно- и полиуранаты(V) и (VI) лития и калия (LiUO₃,

 $Li_2U_2O_7$, $Li_2U_3O_{10}$, $K_2U_{6.4}O_{20.2}$). Кроме того, в пробах осадков было обнаружено присутствие заметных количеств различных гидратированных фаз ($K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6\cdot 8H_2O$, ($UO_2)_8O_2(OH)_{12}\cdot 12H_2O$, $UO_{2.86}\cdot 1.5H_2O$, $UO_2(OH)_2$), которые могли образоваться только в процессе водной обработки солевых плавов. К соединениям урана, подверженным гидролизу, относятся некоторые уранаты щелочных металлов и вероятно, что образовавшиеся гидраты являются продуктами гидролиза полиуранатов.

ВЫВОДЫ

Исследовано взаимодействие растворов трихлорида урана с газообразным кислородом (сухим и влажным) и смесями $Ar-O_2$, $Ar-O_2-H_2O$. В результате происходит окисление урана и частичное его осаждение в виде оксидов и уранатов щелочных металлов. В присутствии в кислороде паров воды степень осаждения урана в большинстве случаев снижалась. В идентичных условиях (температура, состав газовой смеси) степень осаждения урана из расплавов на основе LiCl была выше, чем из расплавов на основе эвтектической смеси LiCl-KCl.

Работа была выполнена при поддержке частного учреждения Госкорпорации "Росатом" "Инновационно-технологический центр проекта "Прорыв".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nawada H.P., Fukuda K. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. 66. P. 647–651. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.07.022
- Lacquement J., Boussier H., Laplace A., Conocar O., Grandjean A. // J. Fluorine Chem. 2009. 130. P. 18–21. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.011
- 3. Cho Y.-J., Yang H.-C., Eun H.-C., Kim E.-H., Kim J.-H. Oxidation of lanthanum chloride in a LiCl–KCl eutectic molten salt using oxygen gas sparging method // J. Ind. Eng. Chem. 2005. 11. P. 707–711.
- Eun H.C., Cho Y.Z., Park H.S., Lee T.K., Kim I.T., Park K.I., Lee H.S. // J. Nucl. Mater. 2011.
 408. P. 110–115. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.021
- Vigier J.-F., Renard C., Laplace A., Lacquemen J., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2013. 432. P. 407–413. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.039
- Vigier J.-F., Laplace A., Renard C., Miguirditchian M., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2016. 474.
 P. 19–27. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.03.005
- 7. Vigier J.-F., Laplace A., Renard C., Miguirditchian M., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2018. 499. P. 394–400. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.028

REACTION OF OXYGEN WITH URANIUM TRICHLORIDE IN FUSED ALKALI CHLORIDES

V. A. Volkovich¹, A. B. Ivanov¹, A. A. Ryzhov¹, D. S. Maltsev^{1, 2}, A. V. Shchetinskiy¹

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia ²University of Tennessee, Knoxville, USA

Reaction of oxygen and oxygen containing gas mixtures ($Ar-O_2$, O_2-H_2O , $Ar-O_2-H_2O$ of various compositions) with chloride melts containing uranium(III) ions was studied. The experiments were conducted in molten LiCl at 750°C and LiCl-KCl eutectic mixture at 550 and 750°C. Concentration of uranium in the melt varied from 0.3 to 3.5 wt %. The effect of oxygen to uranium molar composition and gas mixture composition on degree of uranium precipitation from the melt and composition of the reaction products was investigated.

Keywords: uranium, oxygen, chloride melts, oxidation, spent nuclear fuel

REFERENCES

- Nawada H.P., Fukuda K. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. 66. P. 647–651. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.07.022
- Lacquement J., Boussier H., Laplace A., Conocar O., Grandjean A. // J. Fluorine Chem. 2009. 130. P. 18–21. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.011
- 3. Cho Y.-J., Yang H.-C., Eun H.-C., Kim E.-H., Kim J.-H. Oxidation of lanthanum chloride in a LiCl-KCl eutectic molten salt using oxygen gas sparging method // J. Ind. Eng. Chem. 2005. 11. P. 707–711.
- 4. Eun H.C., Cho Y.Z., Park H.S., Lee T.K., Kim I.T., Park K.I., Lee H.S. // J. Nucl. Mater. 2011. 408. P. 110–115. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.021
- Vigier J.-F., Renard C., Laplace A., Lacquemen J., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2013. 432. P. 407–413. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.039
- Vigier J.-F., Laplace A., Renard C., Miguirditchian M., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2016. 474. P. 19–27. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.03.005
- Vigier J.-F., Laplace A., Renard C., Miguirditchian M., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2018. 499. P. 394–400. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.028