

Научная статья
УДК 541.1-54-19:546.79.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.040

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ СПЛАВОВ УРАН — БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ

**Алексей Михайлович Потапов¹, Кирилл Раульевич Каримов², Михаил Валерьевич Мазанников³,
Александр Евгеньевич Дедюхин⁴, Юрий Павлович Зайков⁵**

¹⁻⁵Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Алексей Михайлович Потапов, A.Potapov_50@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты термодинамического моделирования и экспериментальные данные по хлорированию сплавов U — (Ru,Rh,Pd) хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl-KCl. Найдено, что удаётся извлечь почти весь уран до остаточного содержания 1–4 %.

Ключевые слова:

сплавы урана, мягкое хлорирование, термодинамическое моделирование, ОЯТ

Для цитирования:

Извлечение урана из сплавов уран — благородные металлы. Моделирование и экспериментальное подтверждение / А. М. Потапов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 213–217. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.040

Original article

EXTRACTION OF URANIUM FROM URANIUM — NOBLE METALS ALLOYS. SIMULATION AND EXPERIMENTAL CONFIRMATION

Alexei M. Potapov¹, Kirill R. Karimov², Mikhail V. Mazannikov³, Alexander E. Dedukhin⁴, Yury P. Zaykov⁵

¹⁻⁵Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

Corresponding author: Alexei M. Potapov, A.Potapov_50@mail.ru

Abstract

The results of thermodynamic modeling and experimental data on the U — (Ru, Rh, Pd) alloys chlorination with lead chloride in the molten LiCl-KCl eutectic are presented. It has been found that it is possible to extract almost all of the uranium to a residual content of 1–4 %.

Keywords:

uranium alloys, soft chlorination, thermodynamic simulation, spend nuclear fuel

For citation:

Extraction of uranium from uranium - noble metals alloys. Simulation and experimental confirmation / A. M. Potapov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 213–217. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.040

Введение

В настоящее время в ряде стран разрабатывают пирохимическую технологию переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Она основывается на использовании расплавленных солей без использования воды. Такая технология имеет существенные преимущества — короткая выдержка ОЯТ до начала переработки, отсутствие жидких отходов, более высокая удельная производительность, естественная безопасность, устойчивость против тяжёлых аварий.

Одной из вероятных стадий пирохимической технологии может быть доизвлечение урана и других актинидов из так называемых анодных остатков. Анодные остатки представляют собой сплав актинидов (в основном урана) с «благородными» продуктами деления (ПД) в сравнимых количествах. К благородным ПД относятся элементы платиновой группы (рутений, родий, палладий), а также технеций, серебро, молибден, ниобий, цирконий.

Для извлечения урана и плутония из анодного остатка предлагается использовать операцию «мягкого» хлорирования в расплавленной эвтектике LiCl-KCl. Под «мягким» хлорированием мы подразумеваем хлорирование без использования газообразного хлора. Хлорирующий агент — PbCl₂. Уран и плутоний будут окисляться до хлоридов и переходить в расплав, а электроположительные элементы останутся в металлическом состоянии или, в зависимости от организации процесса, перейдут в фазу жидкого свинца.

Ранее мы столкнулись с проблемой, состоящей в том, что выделяющийся по реакции:



свинец полностью покрывает анодный остаток и препятствует дальнейшему протеканию реакции хлорирования. Для исключения блокировки анодного остатка большим количеством выделяющегося свинца мы предлагаем добавлять PbCl_2 небольшими порциями.

Целью настоящей работы является изучение процесса ступенчатого «мягкого» хлорирования для оптимизации технологического режима хлорирования анодного остатка хлоридом свинца в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия.

Термодинамическое моделирование

Рутений, родий и палладий не образуют между собой интерметаллидов, и их сплавы являются твёрдыми растворами со слабым взаимодействием компонентов [1, 2]. В рамках данной работы будем рассматривать соединения урана только с этими тремя металлами. Мы провели термодинамическое моделирование равновесного состава системы, состоящей из сплава $\text{U} - \text{Ru}$, Rh , Pd и соли-растворителя с учётом коэффициентов активности компонентов в расплаве. Моделирование проводили с использованием программного комплекса HSC-9 [3].

Исходные данные: $\text{U} - 7,5$ кмоль, $\text{Ru} - 0,4$ кмоль, $\text{Rh} - 0,2$ кмоль, $\text{Pd} - 1,9$ кмоль (всё это одна фаза состава: $0,75\text{U} + 0,04\text{Ru} + 0,02\text{Rh} + 0,19\text{Pd}$ мольных долей; эвтектика $\text{LiCl-KCl} - 100$ кмоль ($\text{LiCl} - 60$ кмоль, $\text{KCl} - 40$ кмоль); $\text{PbCl}_2 0 \dots 30$ кмоль; $\gamma(\text{PbCl}_2) = 0,42$ [4], $\gamma(\text{UCl}_3) = 10^{-3}$ [5], $\gamma(\text{UCl}_4) = 10^{-4}$ [6]; $\text{Ar} - 1$ кмоль. Температура 550°C . Соотношение благородных металлов округлённо соответствует их соотношению в реальном ОЯТ.

Результаты термодинамического моделирования представлены на рисунках 1 и 2. На рис. 2 то же, что и на рис. 1, но с увеличенным масштабом по оси ординат.

Как видно из зависимостей, изображенных на рисунках 1 и 2, благородным металлам энергетически выгоднее образовать интерметаллиды URu_3 , URh_3 , UPd_3 . Добавки PbCl_2 в первую очередь взаимодействуют со свободным ураном, не связанным в интерметаллиды, при этом пропорционально нарастает содержание свинца. Интерметаллиды Pb-Pd ещё не образуются, так как весь палладий находится в составе сплава UPd_3 . Как видно из рис. 2, в начальный момент количество урана, не связанного в интерметаллиды, составляет 6,67 молей. В соответствии со стехиометрией реакции (1), при добавлении 10 молей PbCl_2 весь свободный уран хлорируется до UCl_3 .

Содержание свинца в системе достигает максимума и при дальнейшем добавлении PbCl_2 хлорируются интерметаллиды в порядке UPd_3 , URu_3 , URh_3 . Интерметаллид UPd_3 наиболее прочный. Он хлорируется первым только потому, что сразу связывается в другой интерметаллид (PdPb_2) и в небольшой степени — в $\text{Pd}_{13}\text{Pb}_9$. При этом содержание свободного свинца также уменьшается, так как он также расходуется на образование этих новых интерметаллидов.

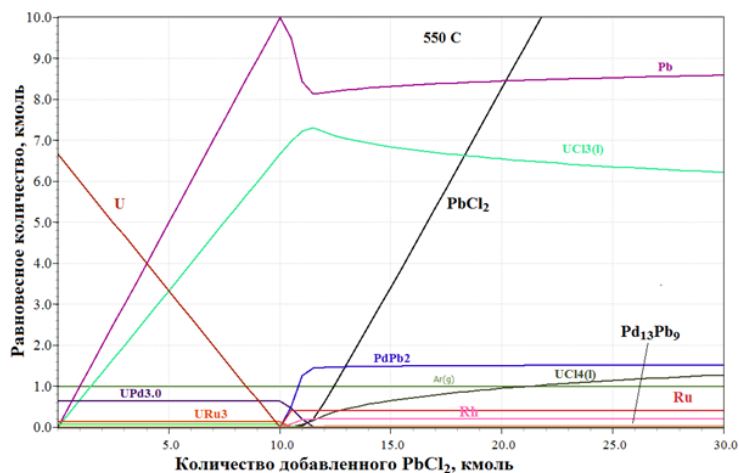


Рис. 1. Равновесный состав системы при хлорировании сплава ($\text{U} - 7,5$ кмоль, $\text{Ru} - 0,4$ кмоль, $\text{Rh} - 0,2$ кмоль, $\text{Pd} - 1,9$ кмоль) хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl-KCl

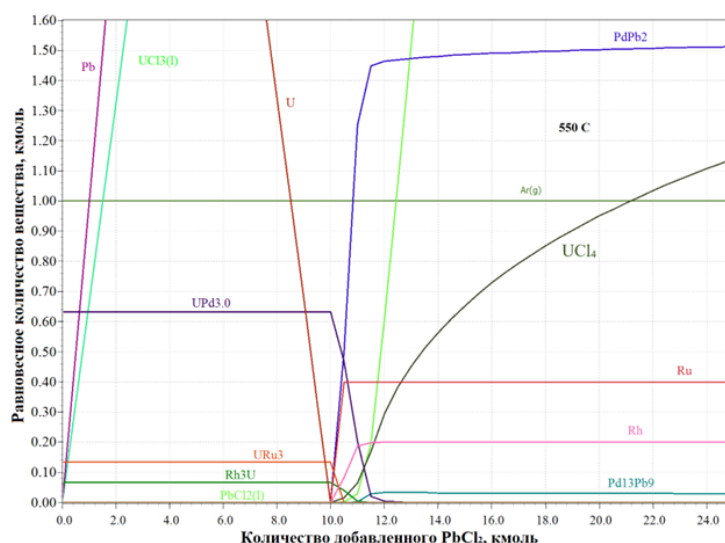


Рис. 2. Равновесный состав системы при хлорировании сплава (U — 7,5 кмоль, Ru — 0,4 кмоль, Rh — 0,2 кмоль, Pd — 1,9 кмоль) хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl-KCl (то же, что и на рис. 1, но меньший диапазон по оси ординат)

После добавления 10 кмоль PbCl_2 в системе не остаётся восстановителя (U) и хлорид свинца начинает частично окислять UCl_3 до UCl_4 . Соответственно, содержание UCl_3 уменьшается, а UCl_4 — увеличивается.

По результатам моделирования можно сделать следующие выводы: 1) уран в составе сплава полностью хлорируется хлоридом свинца с образованием UCl_3 ; 2) интерметаллиды URu_3 , URh_3 , UPd_3 начинают взаимодействовать с PbCl_2 , только когда в системе не остаётся металлического урана; в избытке PbCl_2 они полностью хлорируются с образованием также UCl_3 и интерметаллидов Pb-БМ, например PdPb_2 , $\text{Pd}_{13}\text{Pb}_9$ и, вероятно, других интерметаллидов, по которым у нас нет термодинамических данных; 3) среда, расплав LiCl-KCl существенно способствует хлорированию; в этом расплаве коэффициенты активности хлоридов урана сильно понижены — $\gamma(\text{UCl}_3) \sim 10^{-3}$; $\gamma(\text{UCl}_4) \sim 10^{-4}$; по принципу Ле Шателье это сдвигает равновесие реакций в сторону продуктов; 4) когда в системе не остаётся металлического урана, избыток PbCl_2 начинает окислять UCl_3 до UCl_4 .

Эксперимент

Была проведена серия экспериментов по ступенчатому хлорированию сплавов U — БМ хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl-KCl. Исходный сплав подвешивали на молибденовом токоподводе и опускали в расплав LiCl-KCl, который первоначально хлорида свинца не содержал. Кроме сплава в электролит были погружены Мо индифферентный электрод, серебряный электрод сравнения и чехол термопары. В течение опыта непрерывно регистрировали потенциалы сплава и индифферентного электрода. Кроме того, периодически отбирали пробы электролита кварцевым капилляром. Ниже более подробно описан один из экспериментов.

Хлорировали сплав состава 86,7 % U + 9,86 % Pd + 1,22 % Rh + 2,22 вес. % Ru. Примеси (Fe, Ag, Ca, Ni, Pt, Zr) в сумме составляли 0,22 вес.%. Масса сплава 17,531 g; масса LiCl-KCl — 120,356 g; суммарная масса PbCl_2 — 33,054 g. Хлорид свинца добавляли порциями, примерно по 1/10 от стехиометрически необходимого. Каждая добавка PbCl_2 вызывала резкий скачок потенциала в положительную сторону. По мере протекания реакции (1), потенциал возвращался к равновесному значению, всякий раз несколько более положительному, чем предыдущее (рис. 3).

На рисунке 4 сопоставлены равновесные (когда после добавки PbCl_2 потенциал переставал меняться) потенциалы сплава и индифферентного электродов.

Как видно из рис. 4, исходный потенциал сплава U — БМ положительнее потенциала чистого урана. Это вполне понятно, так как уран разбавлен более положительными металлами. Далее, по мере выхода урана из сплава, его потенциал всё более смещается в положительную сторону. Примерно через 110–120 ч эксперимента потенциалы сплава и молибдена выравниваются. В сплаве не остаётся урана, и мы имеем фактически два индифферентных электрода: один — молибденовый, а второй — из сплава Ru-Rh-Pd.

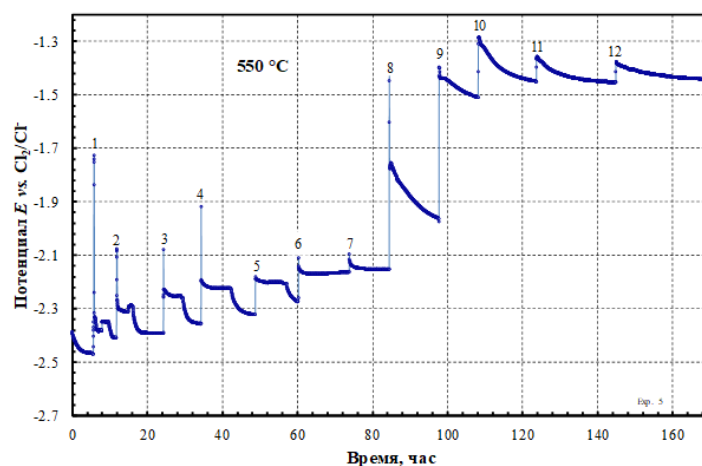


Рис. 3. Потенциал сплава в эксперименте № 5. Цифрами обозначены моменты добавки навесок PbCl_2

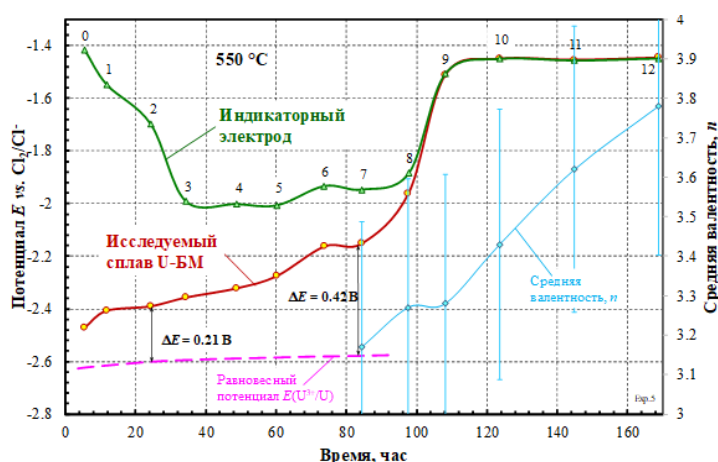


Рис. 4. Равновесные потенциалы сплава и индифферентного электрода в эксперименте № 5. Розовым пунктиром показан равновесный потенциал урана. Он приведён для сравнения. Для его вычисления использовано значение $E_{\text{U}^{3+}/\text{U}}^* = -2,4865 \text{ В}$ при 550 °C [7]

Выводы по результатам экспериментов: 1) «мягкое» хлорирование позволяет извлечь из сплава почти весь уран до остаточного содержания 1–4 %; 2) поскольку Pu , Np , Am , Cm отрицательнее урана, они будут извлекаться из анодного остатка в первую очередь; 3) оставшийся сплав Ru-Rh-Pd очень пористый и хрупкий, тем не менее он полностью сохраняет свою форму даже при потере массы свыше 80 %.

Список источников

- Gossé S., Dupin N., Guéneau C., Crivello J.-C., Joubert J.-M. Thermodynamic assessment of the Pd-Rh-Ru system using calphad and first-principles methods // *J. Nucl. Mat.* 2016. V. 474. P. 163–173.
- Kaye M. H., Lewis B. J., Thompson W. T. Thermodynamic treatment of noble metal fission products in nuclear fuel // *J. Nucl. Mat.* 2007. V. 366. P. 8–27.
- Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at: www.outotec.com/HSC.
- Yang L., Hudson R. G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl-KCl eutectic melt // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1959. V. 215. P. 589–601.
- Masset P., Konings R. J. M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.-P. Thermochemical properties of lanthanides ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) and actinides ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) in the molten LiCl-KCl eutectic // *J. Nucl. Mat.* 2005. V. 344. P. 173–179.
- Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Комаров В. Е., Салюев А. Б. Равновесный электродный $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U}$ и окислительно-восстановительный $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(III)}$ потенциалы в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов. *Электрохимия*. 1979. Т. 15, № 2. С. 269–272.
- Kuznetsov S. A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of UCl_4 and UCl_3 dissolved in a LiCl-KCl eutectic melt // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152, № 4. P. C203–C212.

References

1. Gossé S., Dupin N., Guéneau C., Crivello J.-C., Joubert J.-M. Thermodynamic assessment of the Pd-Rh-Ru system using calphad and first-principles methods. *J. Nucl. Mat.*, 2016, vol. 474, pp. 163–173.
2. Kaye M. H., Lewis B. J., Thompson W. T. Thermodynamic treatment of noble metal fission products in nuclear fuel. *J. Nucl. Mat.*, 2007, vol. 366, pp. 8–27.
3. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software. Available at: www.outotec.com/HSC.
4. Yang L., Hudson R. G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl-KCl eutectic melt. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1959, vol. 215, pp. 589–601.
5. Masset P., Konings R. J. M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.-P. Thermochemical properties of lanthanides (Ln = La, Nd) and actinides (An = U, Np, Pu, Am) in the molten LiCl-KCl eutectic. *J. Nucl. Mat.*, 2005, vol. 344, pp. 173–179.
6. Smimov M. V., Kudryakov V. Ya., Komarov V. E., Salyulev A. B. Ravnovesnyy elektrodnyy U(IV) — U i okislitel'no-vosstanovitel'nyy U(IV) — U(III) potentsialy v rastvore rasplavlennykh khloridov shchelochnykh metallov. [Equilibrium electrode U(IV) — U and redox U(IV) — U(III) potentials in molten alkali metal chlorides]. *Elektrokimiya* [Electrochemistry], 1979, vol. 15, no. 2, pp. 269–272. (In Russ.).
7. Kuznetsov S. A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of UCl₄ and UCl₃ dissolved in a LiCl-KCl eutectic melt. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 4, pp. C203–C212.

Информация об авторах

А. М. Потапов — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, A.Potapov_50@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-7372-581X>;

К. Р. Каримов — кандидат химических наук, научный сотрудник, karimov.kirill@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0534-1635>;

М. В. Мазанников — аспирант, mihael5382@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1160-7177>;

А. Е. Дедюхин — кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе, dedyukhin@ihte.uran.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-7159-1184>;

Ю. П. Зайков — доктор химических наук, научный руководитель Института, zaikov@ihte.uran.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-6138-3955>.

Information about the authors

A. M. Potapov — Dr. Sc. (Technical Sciences), Leading Researcher, A.Potapov_50@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7372-581X>;

K. R. Karimov — PhD (Chemistry), Researcher, karimov.kirill@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0534-1635>;

M. V. Mazannikov — Graduate Student; Researcher, mihael5382@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1160-7177>;

A. E. Dedukhin — PhD (Chemistry), Deputy Director for Research, dedyukhin@ihte.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7159-1184>;

Yu. P. Zaykov — Dr. Sc. (Chemistry), scientific director of the Institute, zaikov@ihte.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6138-3955>.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.