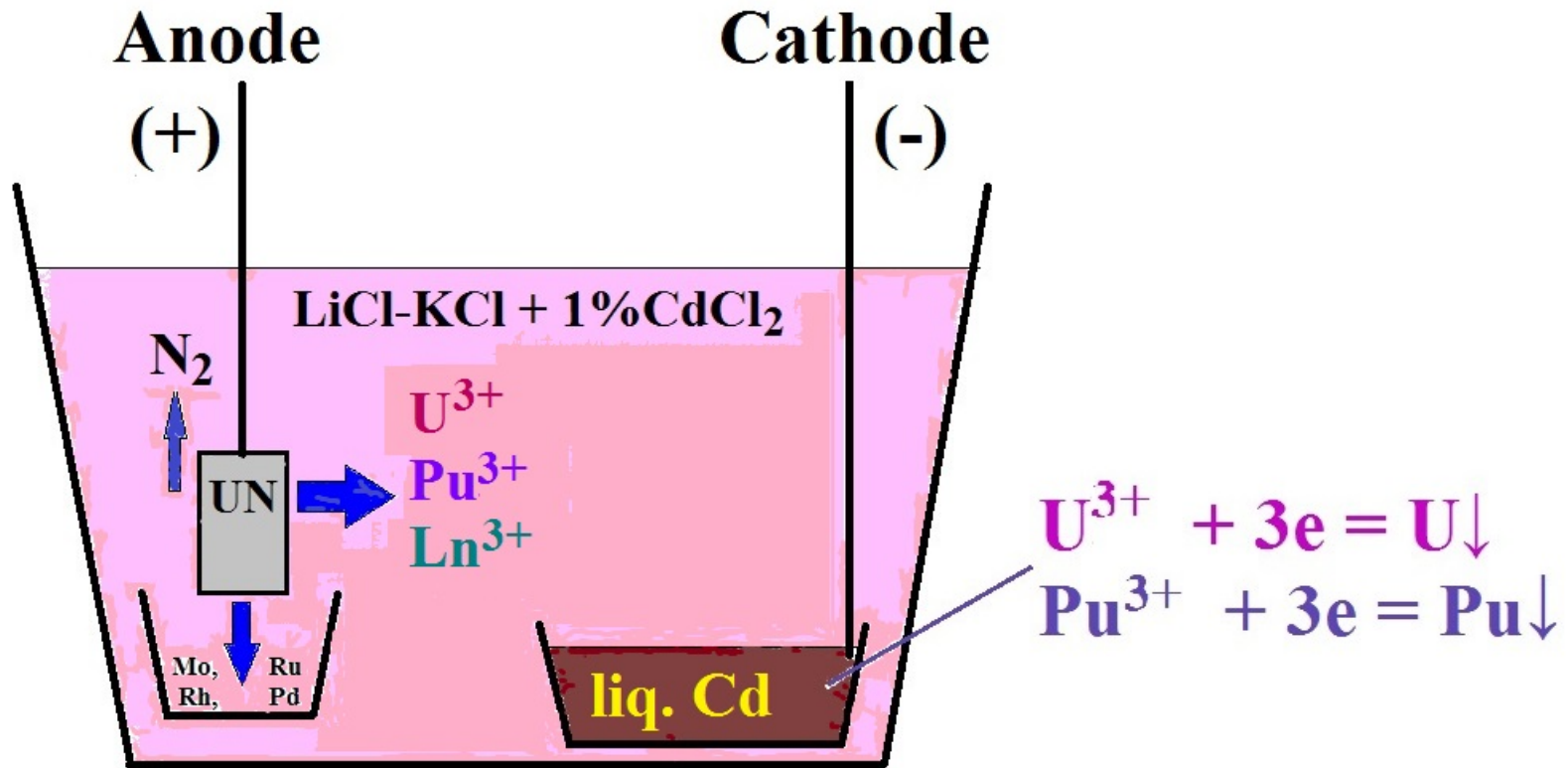


UN DISSOLUTION IN THE MOLTEN LiCl-KCl EUTECTIC

Потапов А.М., Шишкин В.Ю.,
Зайков Ю.П.

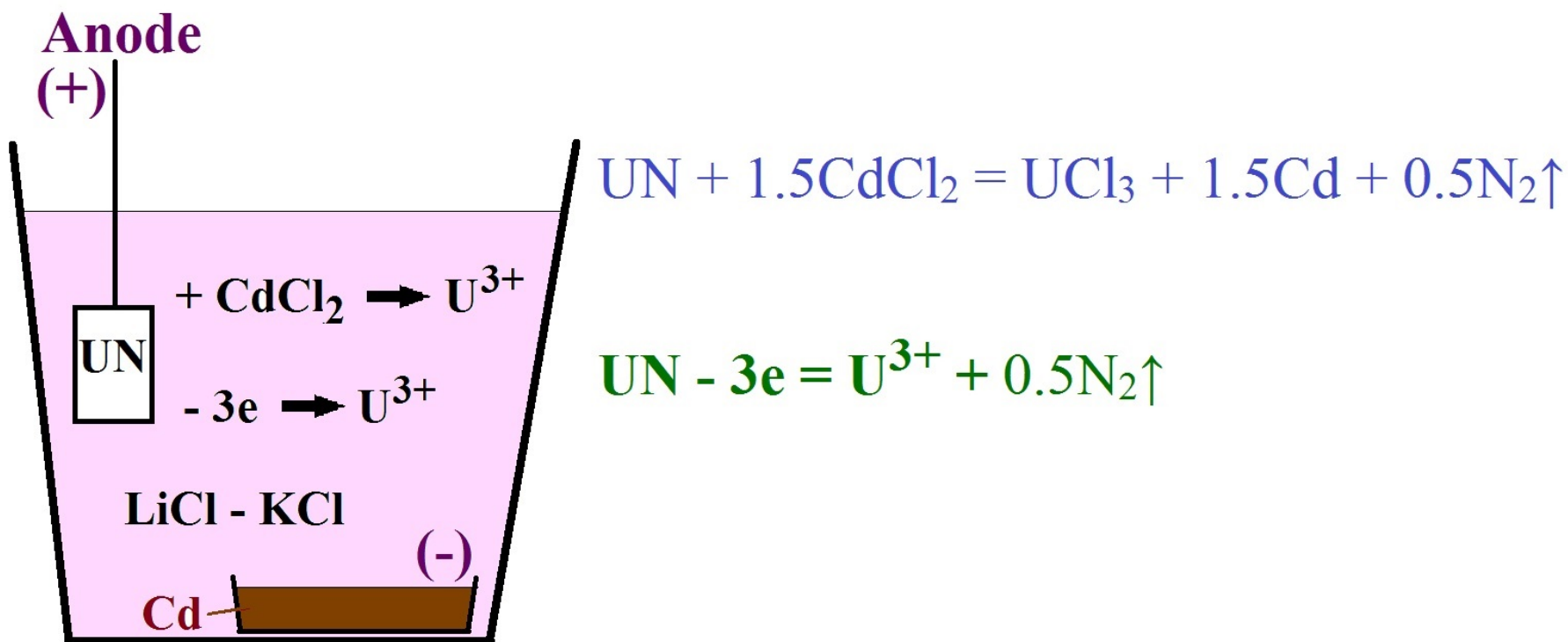
*Институт высокотемпературной
электрохимии, Екатеринбург, Россия*

A.Potapov_50@mail.ru



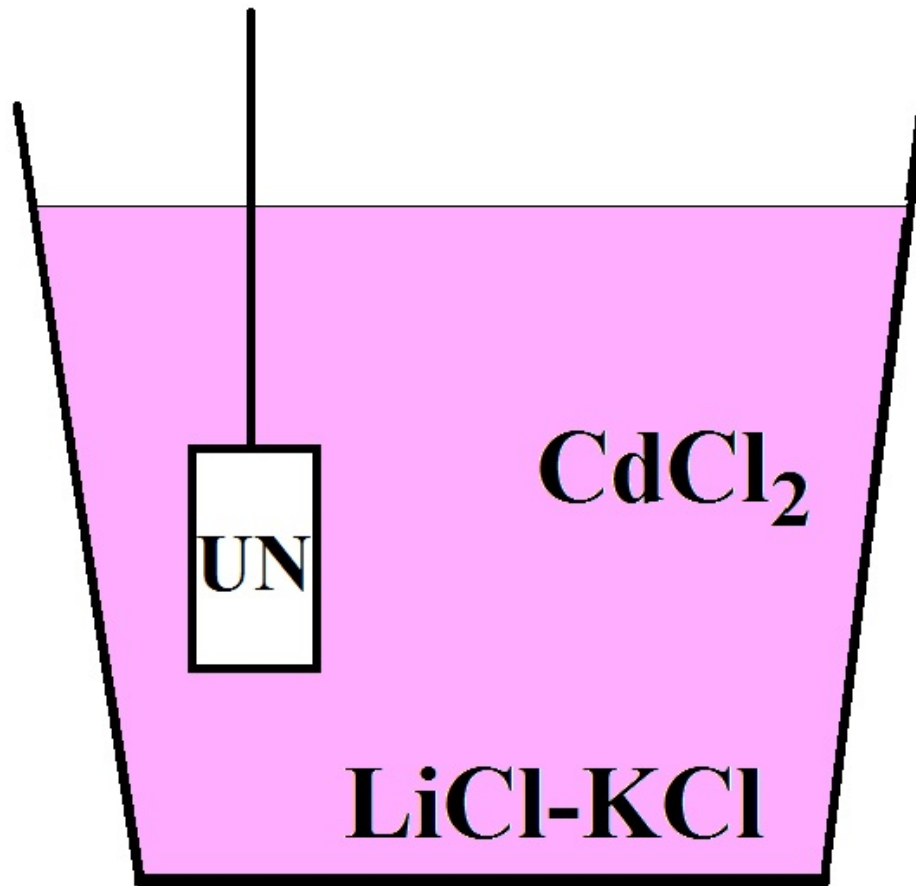
Наиболее электроотрицательные продукты деления (NdCl_3 , CeCl_3 , SrCl_2 , CsCl ...) накапливаются в расплаве;

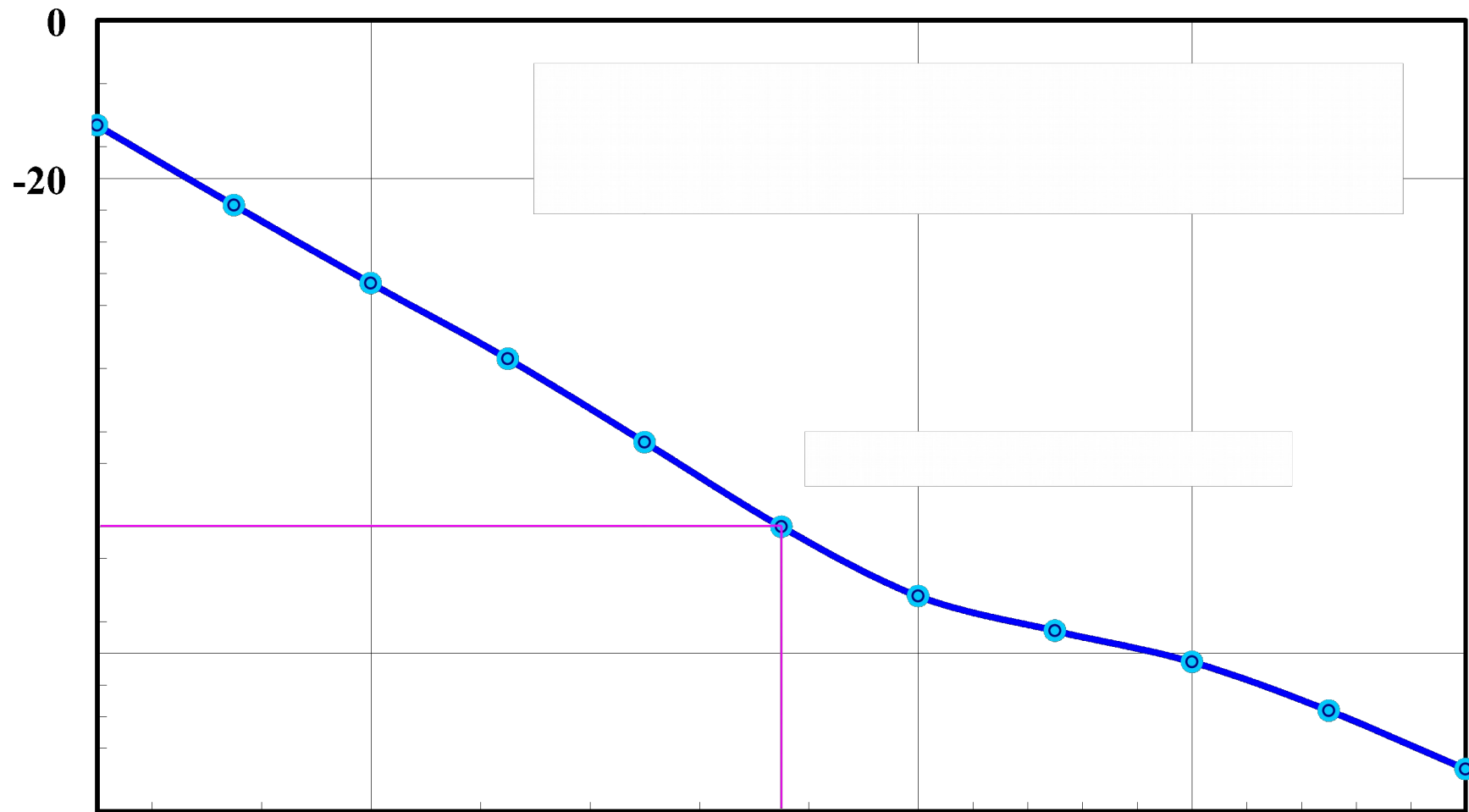
Более положительные (U, Pu, Np, Am, Cm) осаждаются на жидком Cd-катоде.



Два способа растворить UN в расплаве LiCl-KCl:

1. Химический. Например, взаимодействие с CdCl_2 («мхлорирование»);
2. Электрохимический. Анодное растворение UN.





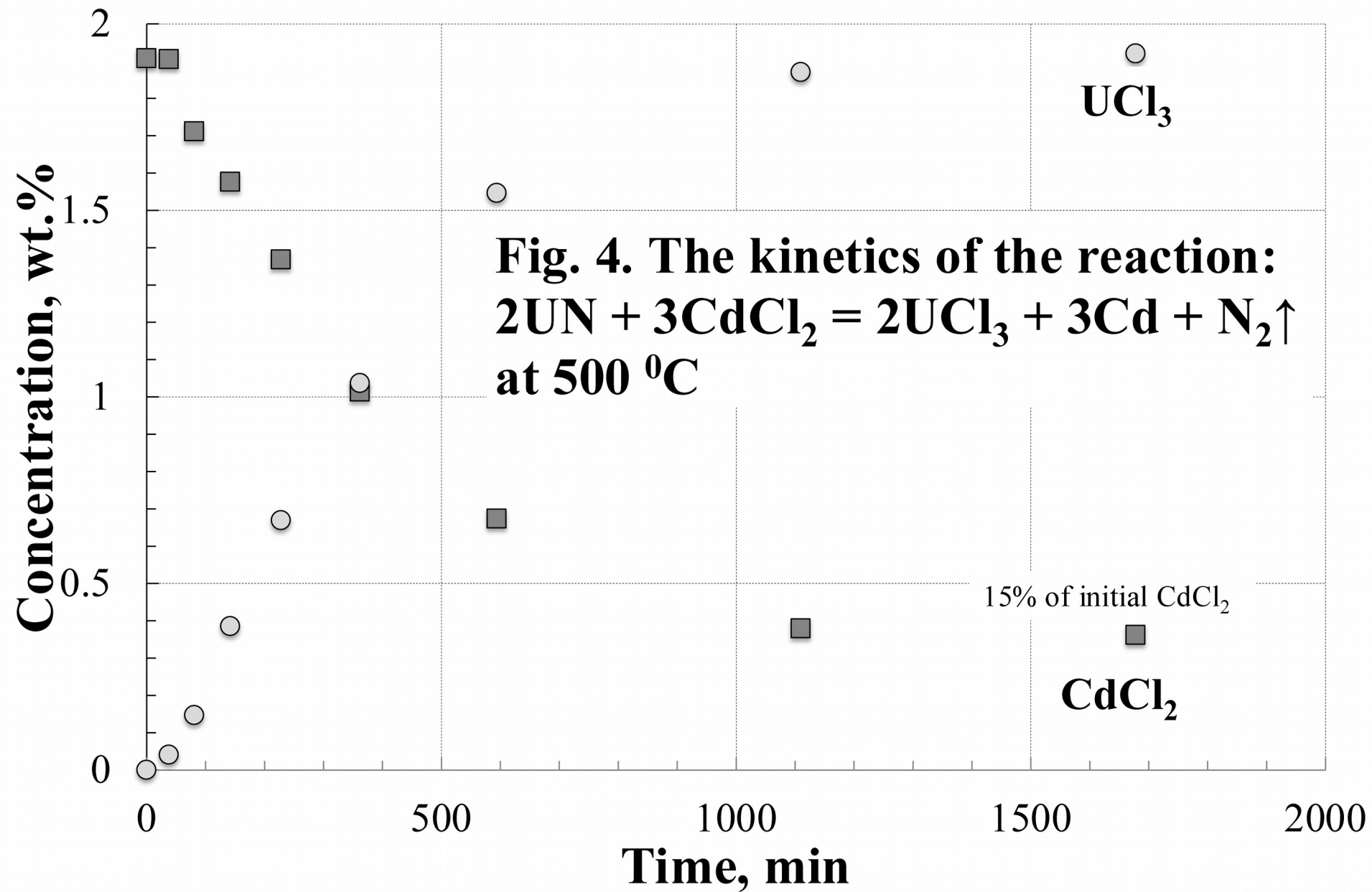
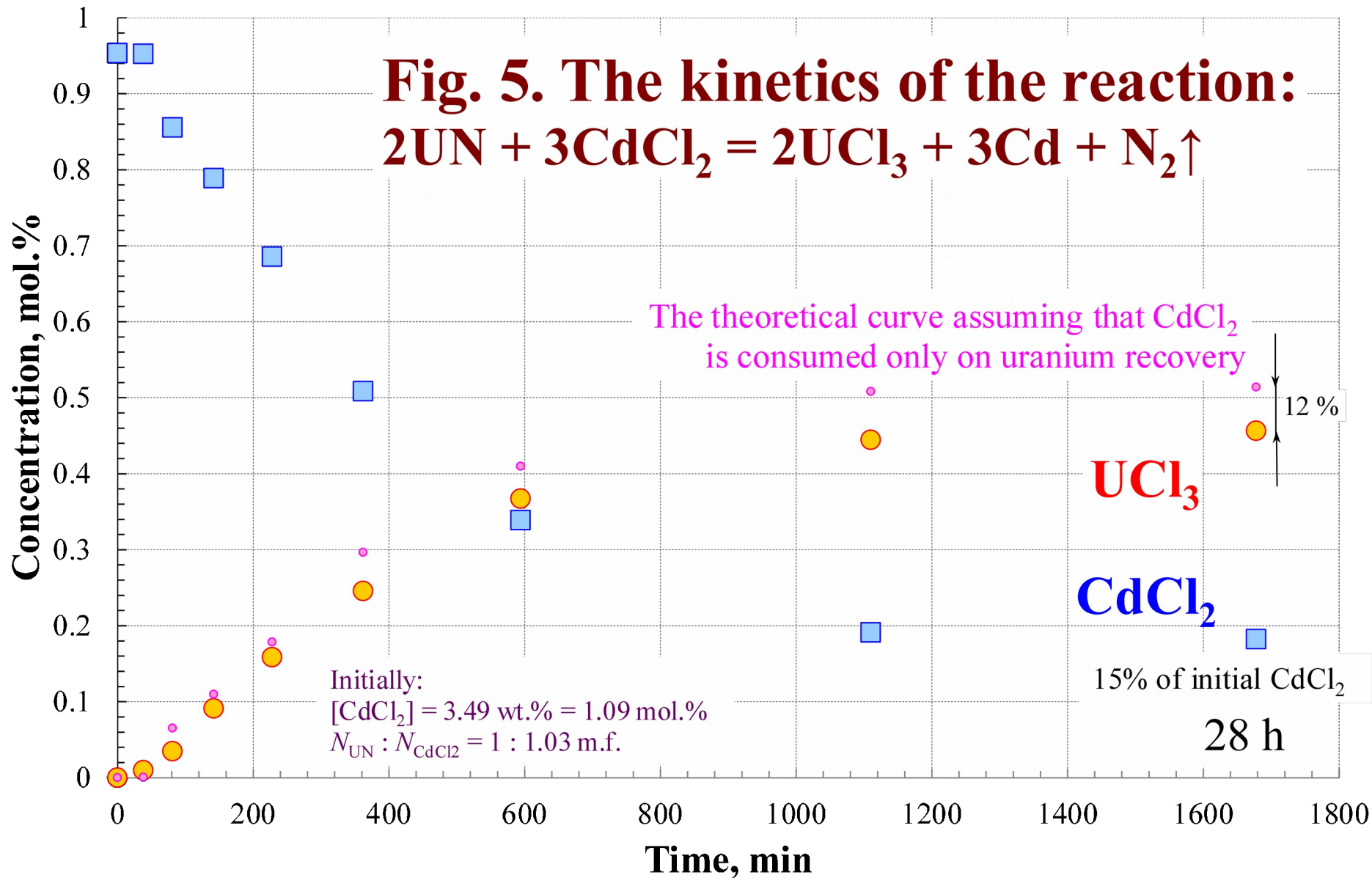
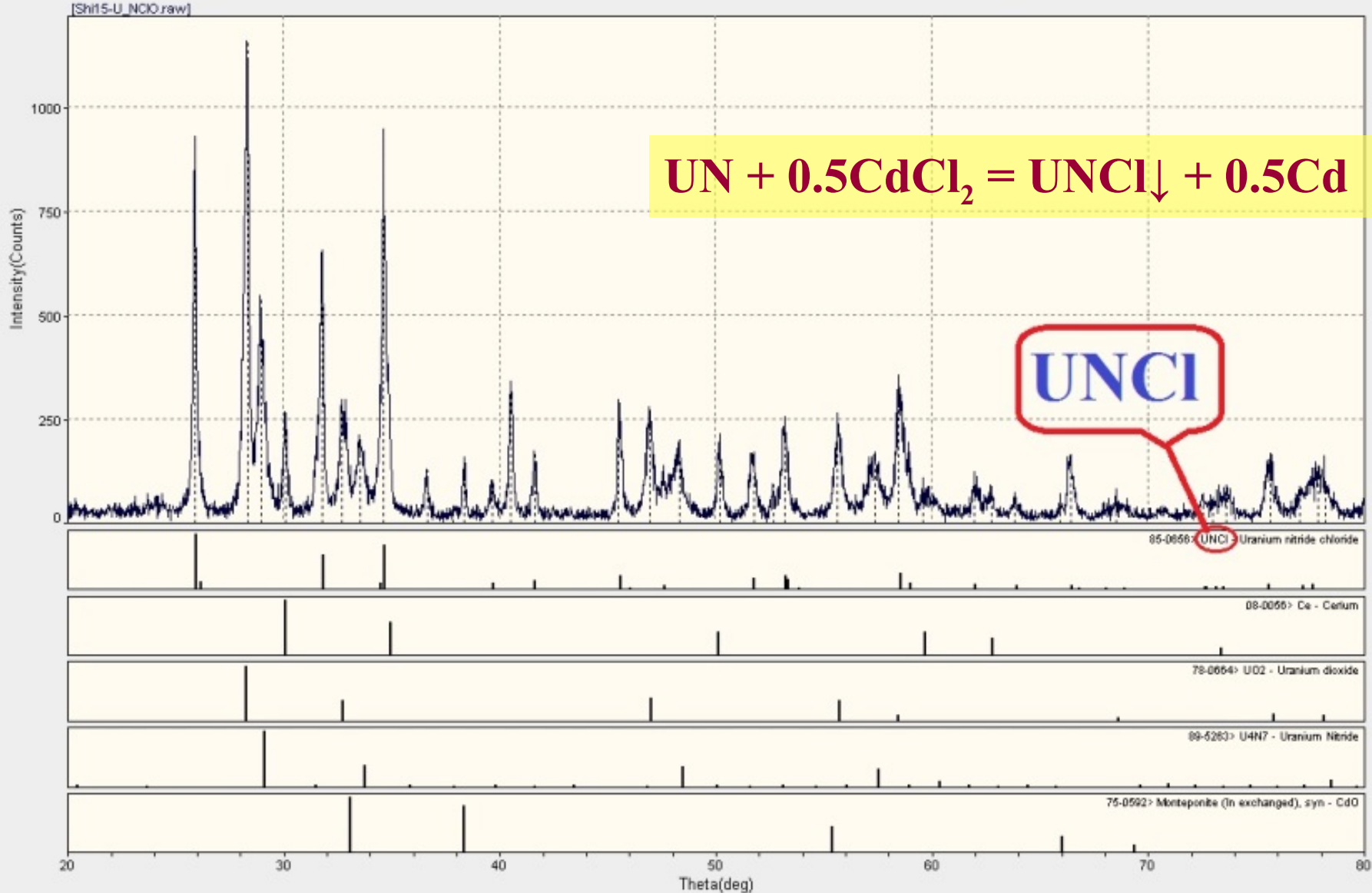


Fig. 5. The kinetics of the reaction:
 $2\text{UN} + 3\text{CdCl}_2 = 2\text{UCl}_3 + 3\text{Cd} + \text{N}_2\uparrow$

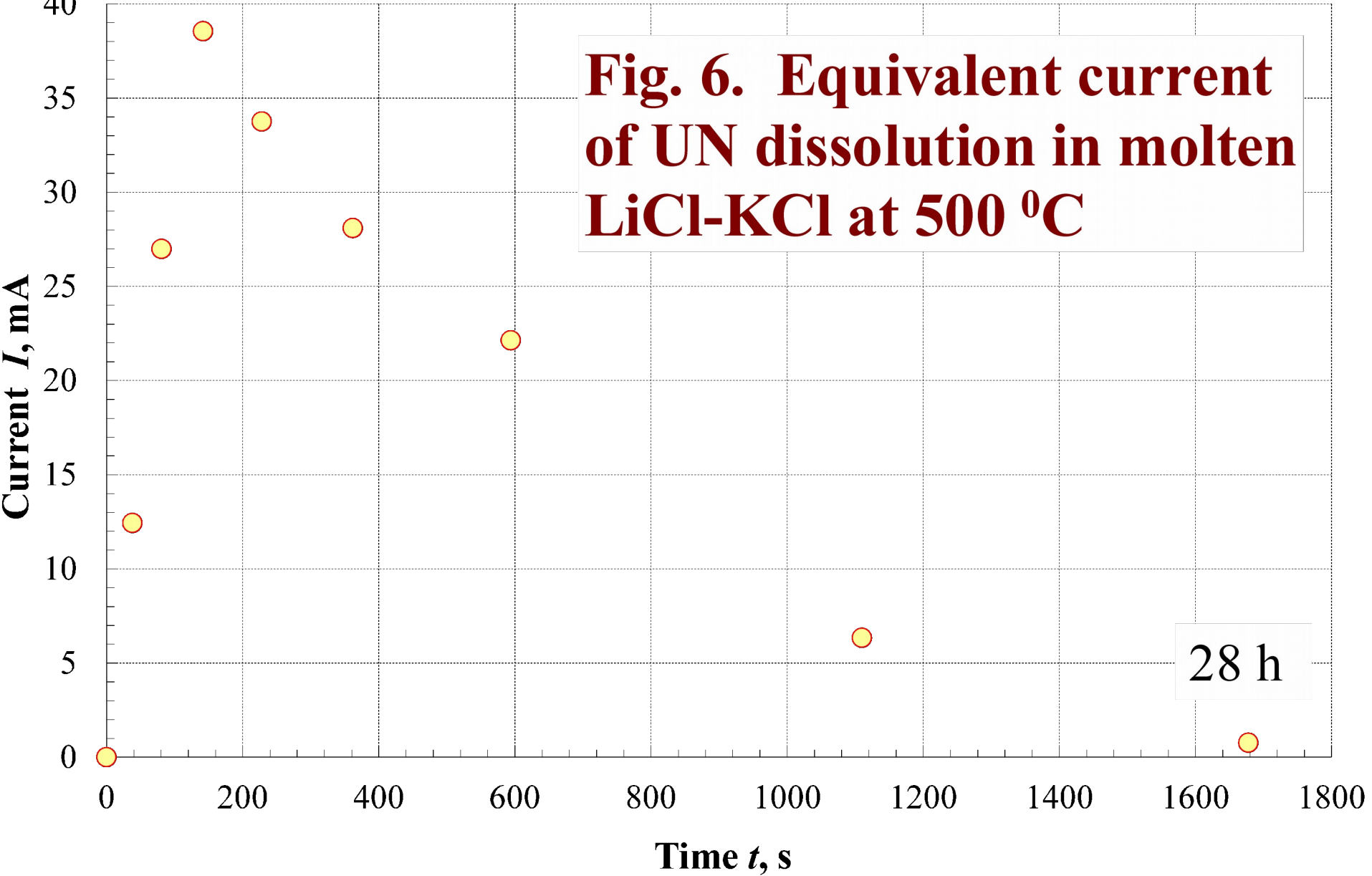


1. Both curves reach saturation. The reaction is terminated.
2. About 15% CdCl_2 remains unreacted despite a 1.5-fold excess of UN.



Образование UNCl:

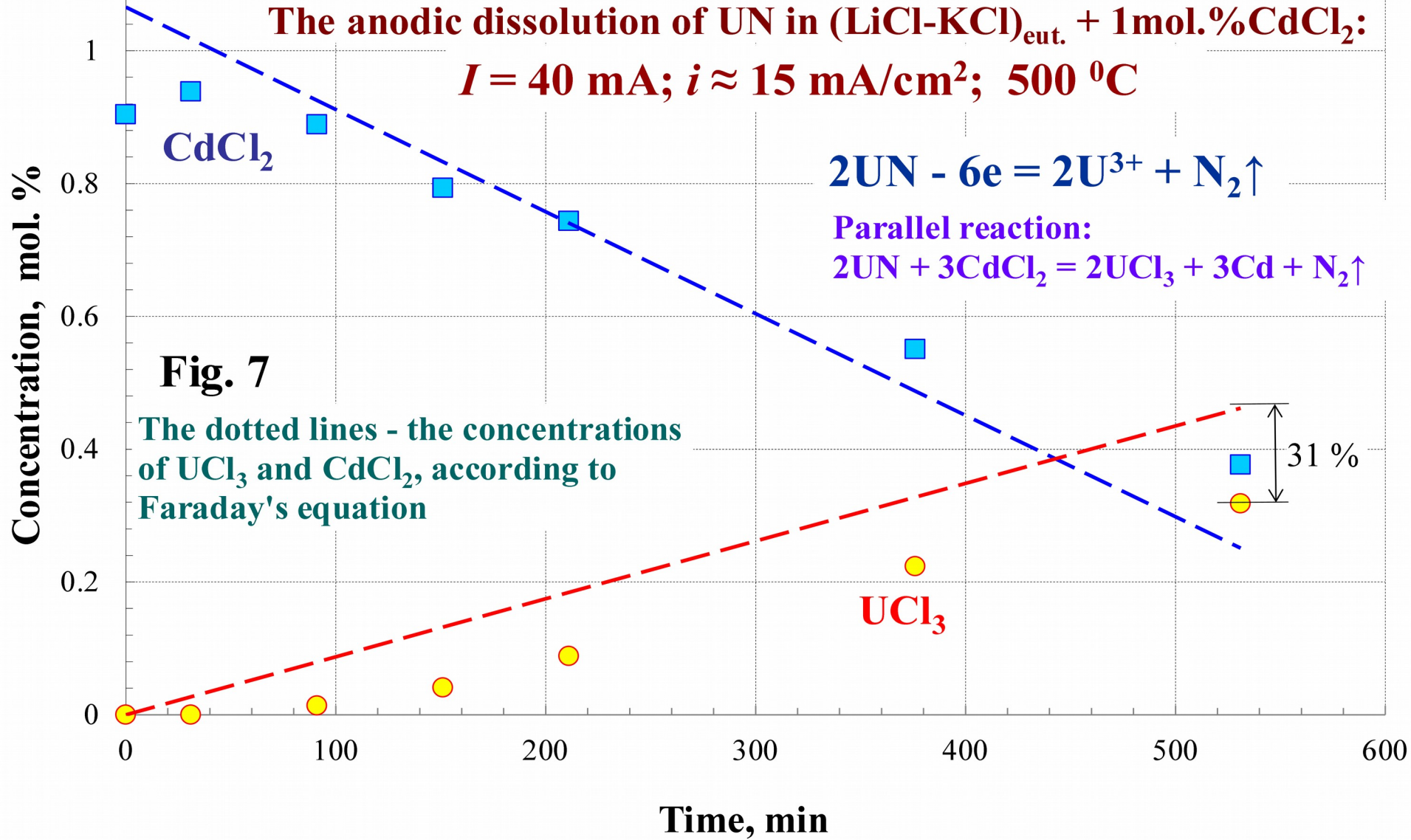
- 1.Переводит часть урана в нерастворимую форму;**
- 2.Плѐнка UNCl покрывает поверхность UN таблеток и блокирует дальнейшее протекание реакций.**



Эквивалентный ток – это такой ток, который обеспечивает такую же скорость растворения UN. В данном случае примерно 40 мА.

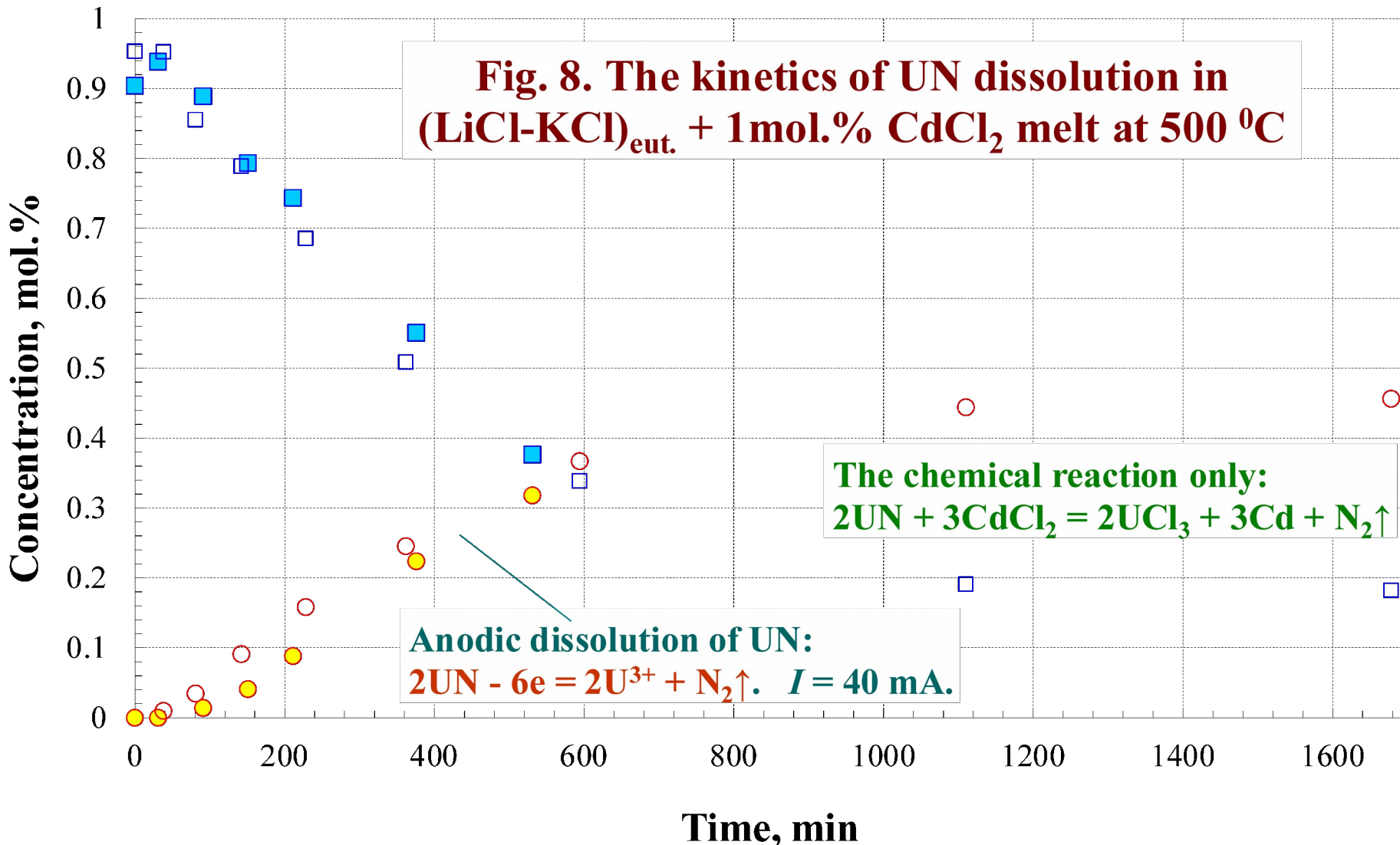
The anodic dissolution of UN in $(\text{LiCl-KCl})_{\text{eut.}} + 1\text{mol.}\% \text{CdCl}_2$:

$I = 40 \text{ mA}; i \approx 15 \text{ mA/cm}^2; 500 \text{ }^\circ\text{C}$

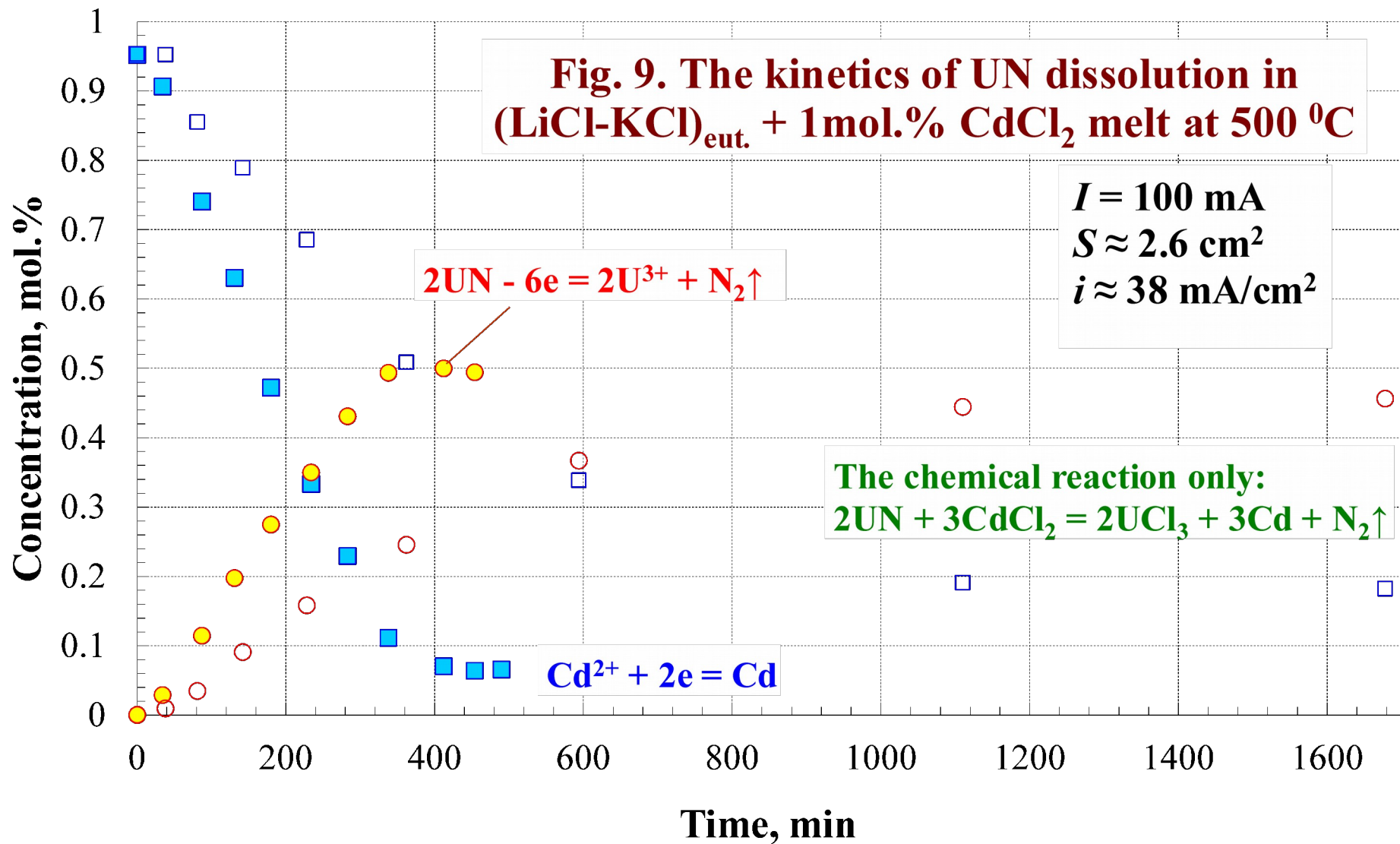


Концентрация UCl_3 в расплаве оказалась значительно ниже, чем следовало бы согласно уравнению Фарадея.

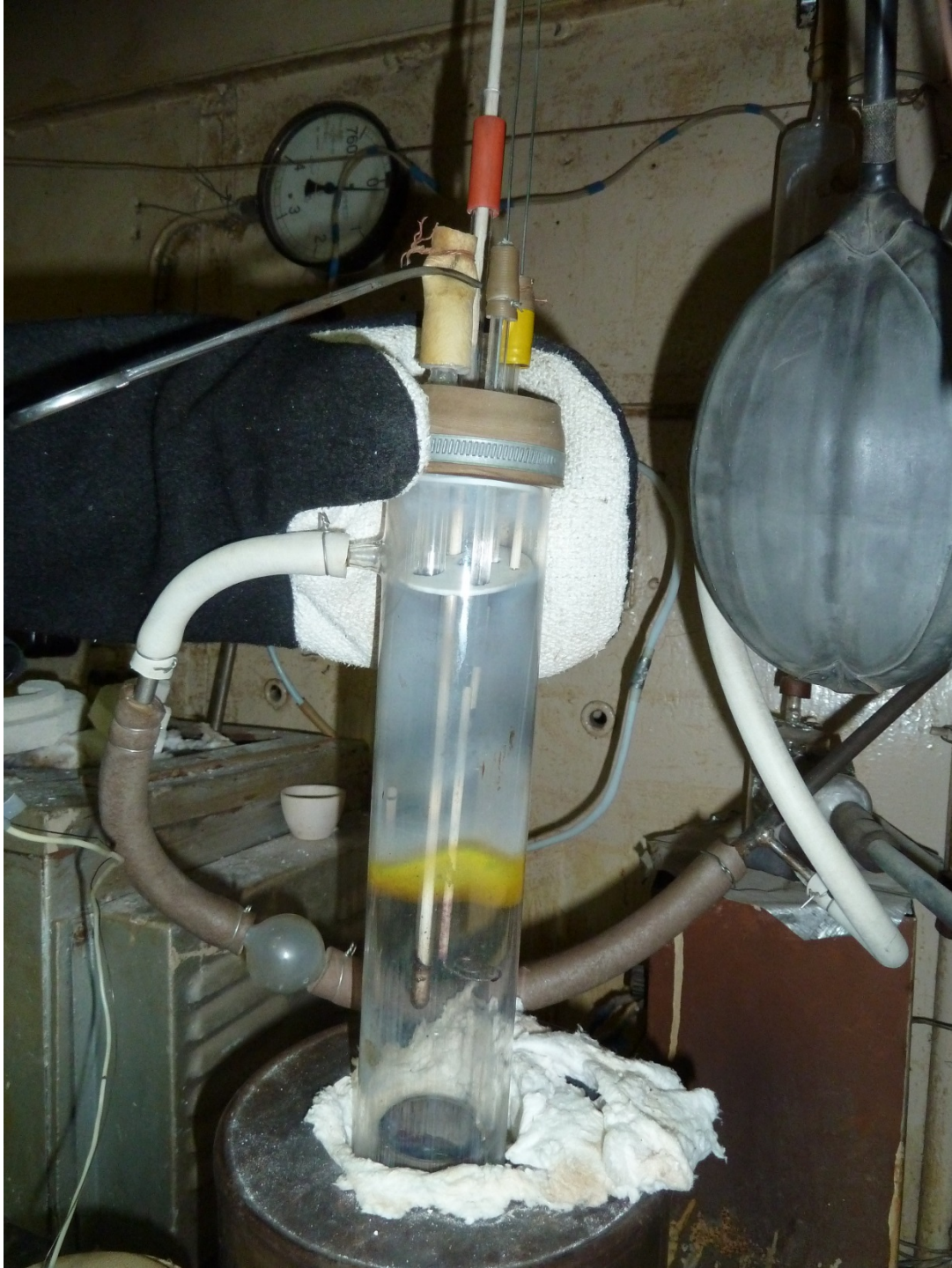
В этом опыте мы ожидали удвоения выхода UCl_3 . Анодное растворение + химическое взаимодействие.

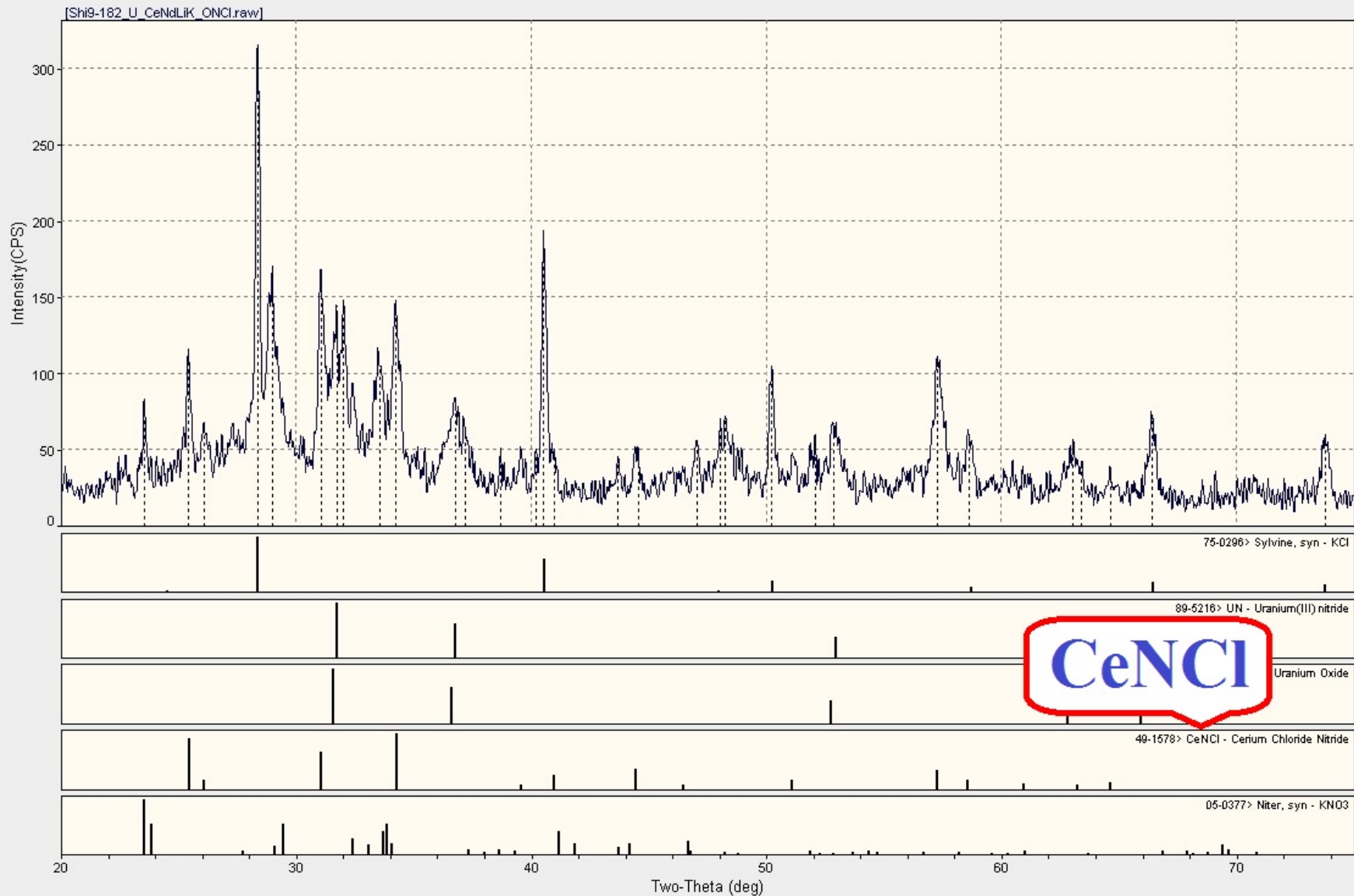


Скорость электрохимического растворения UN ($I = 40 \text{ mA}$) почти равна скорости химического растворения, даже немного ниже.

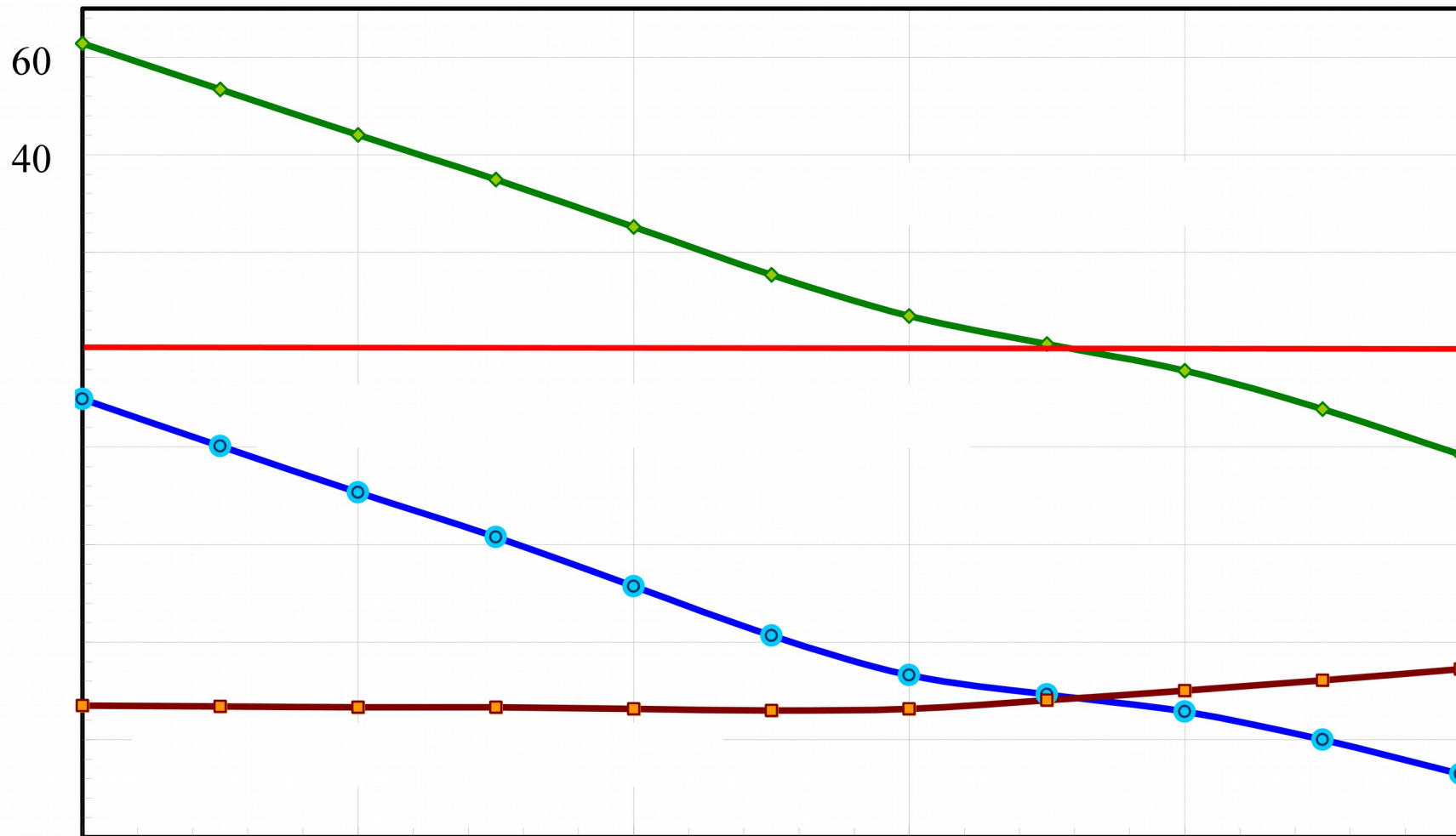


При бóльшем токе (100 mA) скорость растворения UN выше. Но и быстрее наступает насыщение, при котором электрохимический процесс фактически останавливается.





В экспериментах с имитаторами нитридного ОЯТ (UN + CeN + NdN + Ru, Rh, Pd ...) было также обнаружено образование CeNCl.



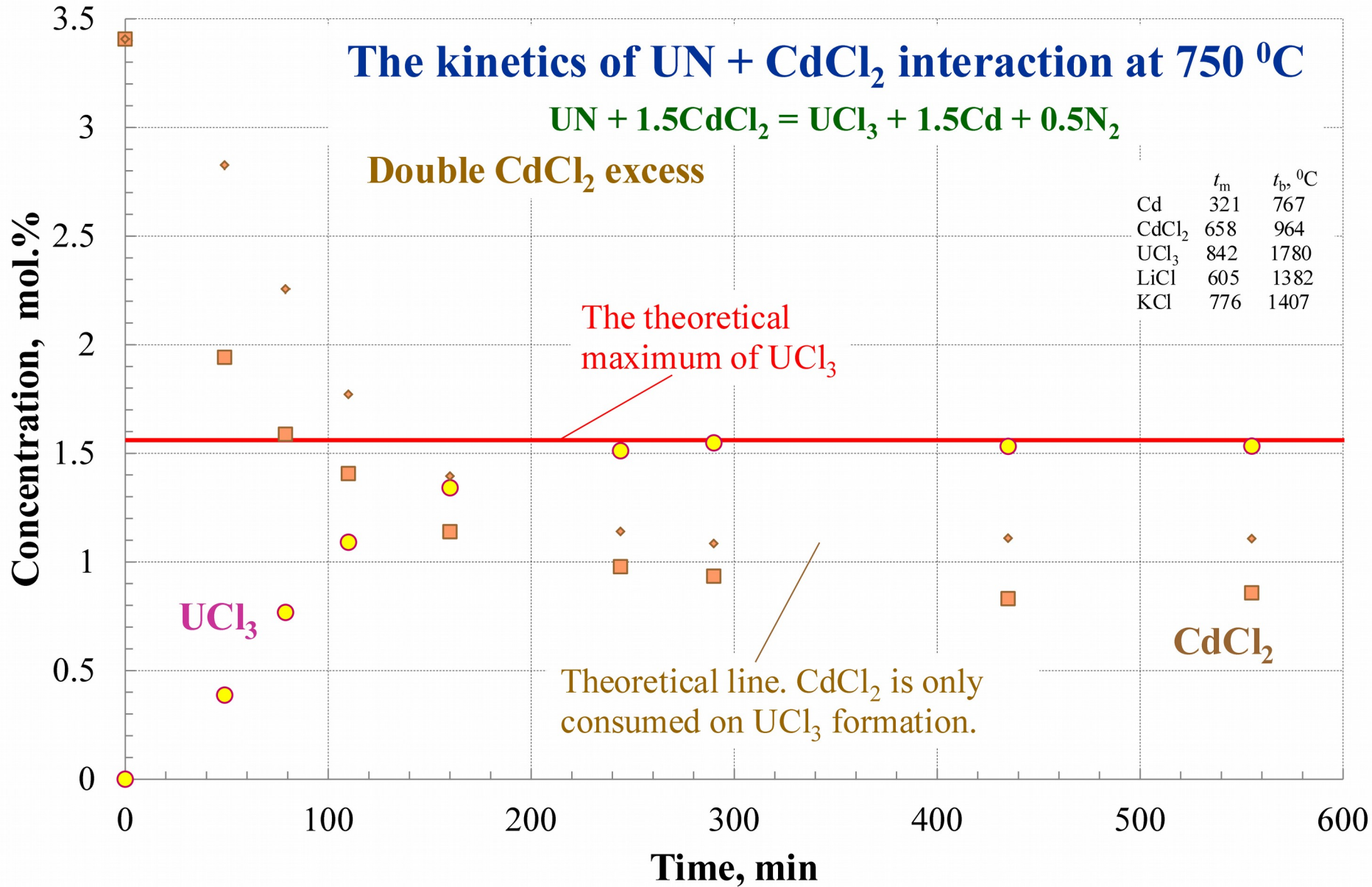
Если имеется достаточно CdCl_2 , то при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ и выше UNCl взаимодействует с CdCl_2 с образованием UCl_3 . Таким образом можно полностью перевести UN в UCl_3 в расплав не содержащий UNCl .

The kinetics of UN + CdCl₂ interaction at 750 °C



Double CdCl₂ excess

	t_m	$t_b, ^\circ\text{C}$
Cd	321	767
CdCl ₂	658	964
UCl ₃	842	1780
LiCl	605	1382
KCl	776	1407



100%-ный выход UCl₃.

100% образовавшегося металлического Cd собрано в верхней холодной части пробирки.







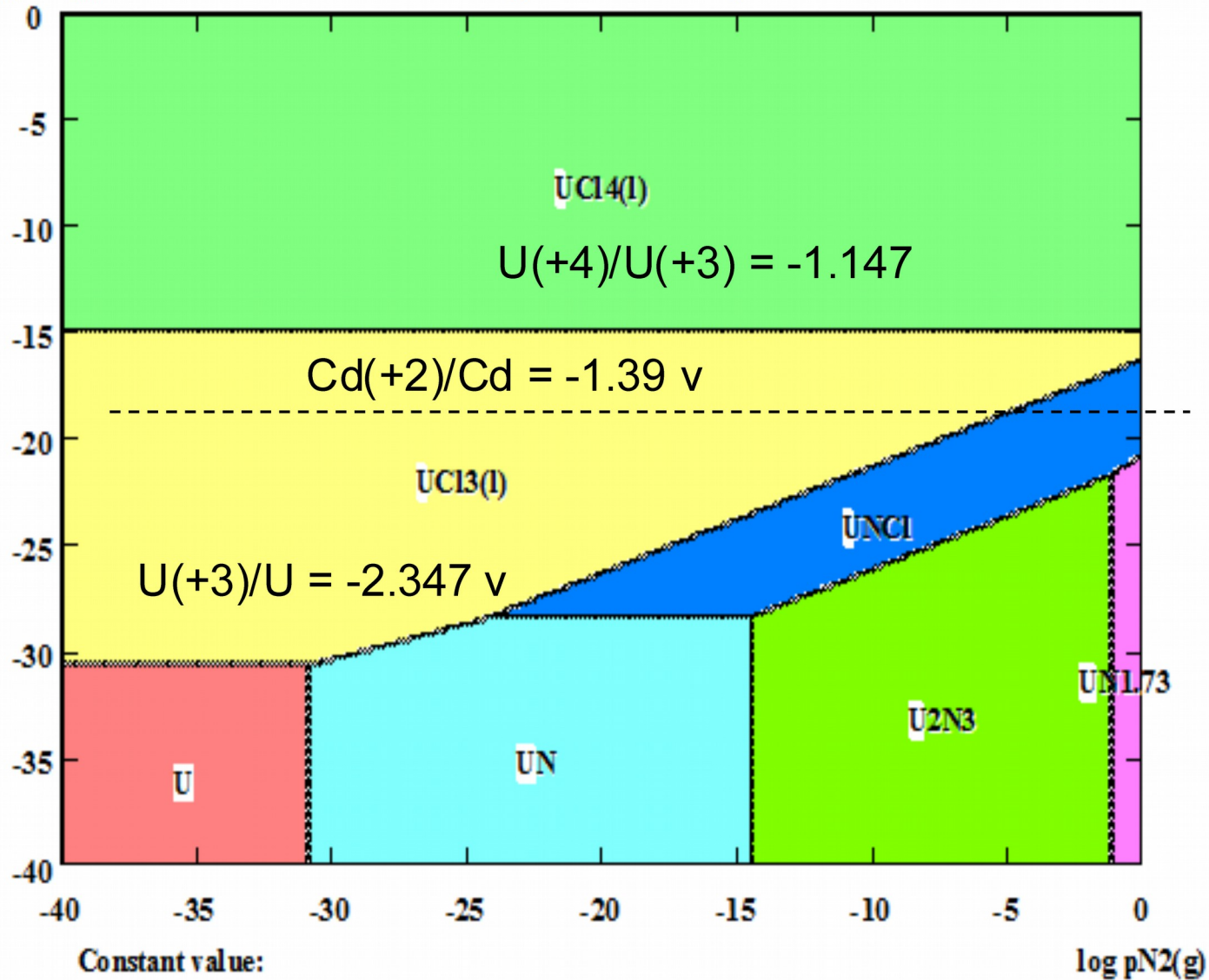
Sample 7

28.07.2016



Predominance Diagram for U-N-Cl System

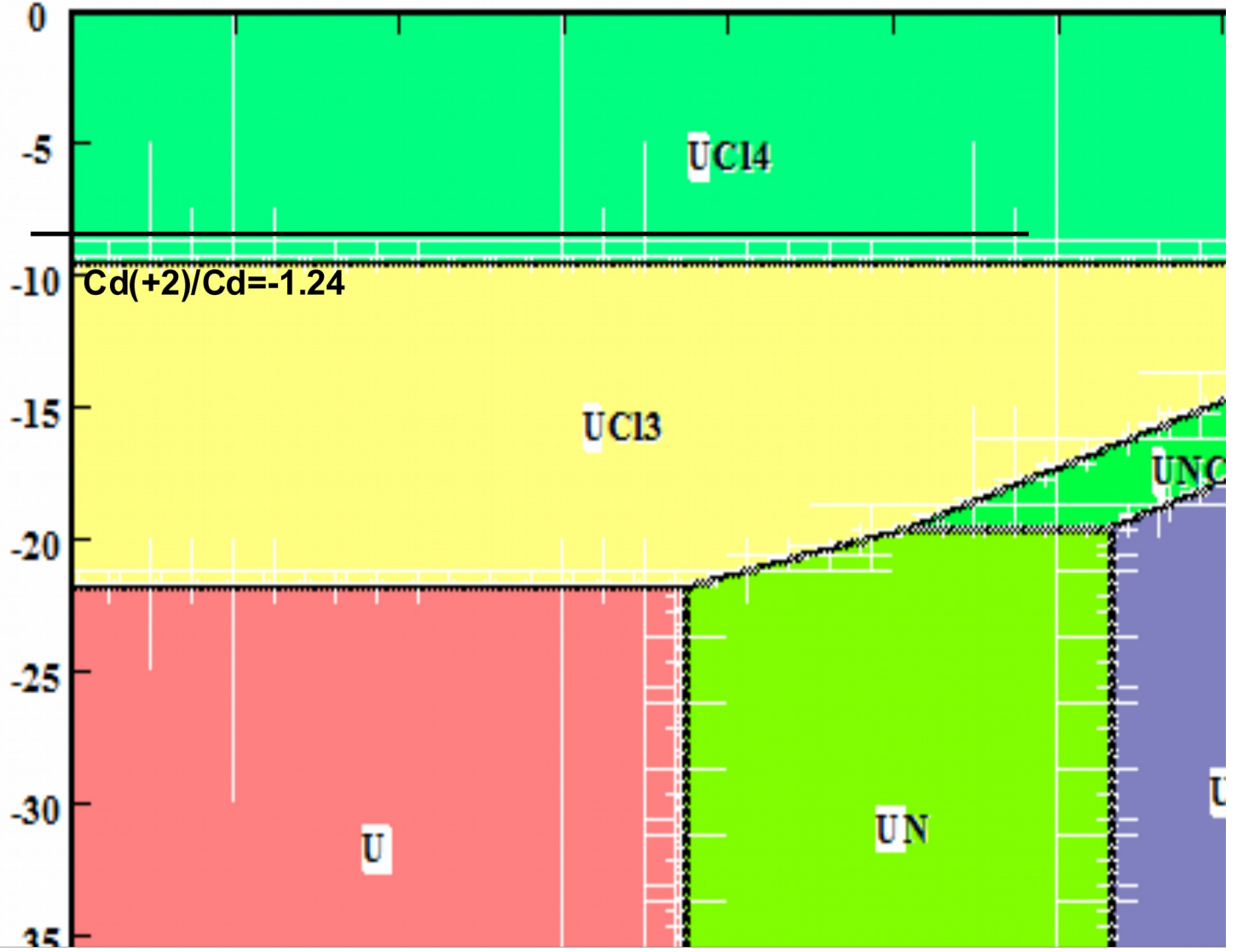
log pCl₂(g)



Constant value:
T/°C = 500.00

$\log p\text{Cl}_2(\text{g})$

Predominance Diagram for U-N-Cl System



- (1) $\text{UCl}_3 + 3\text{e}^- = \text{U} + 3\text{Cl}^-$
- (2) $\text{U} + 1/2\text{N}_2 = \text{UN}$
- (3) $\text{UCl}_3 + 1/2\text{N}_2 + 3\text{e}^- = \text{UN} + 3\text{Cl}^-$
- (4) $\text{UNCl} + \text{e}^- = \text{UN} + \text{Cl}^-$
- (5) $\text{UN} + 0.27\text{N}_2 = \text{UN}_{1.54}$
- (6) $\text{UCl}_3 + 1/2\text{N}_2 + 2\text{e}^- = \text{UNCl} + 2\text{Cl}^-$
- (7) $\text{UNCl} + 0.27\text{N}_2 + \text{e}^- = \text{UN}_{1.54} + \text{Cl}^-$
- (8) $\text{UCl}_4 + \text{e}^- = \text{UCl}_3 + \text{Cl}^-$
- (9) $\text{UCl}_4 + 1/2\text{N}_2 + 3\text{e}^- = \text{UNCl} + 3\text{Cl}^-$

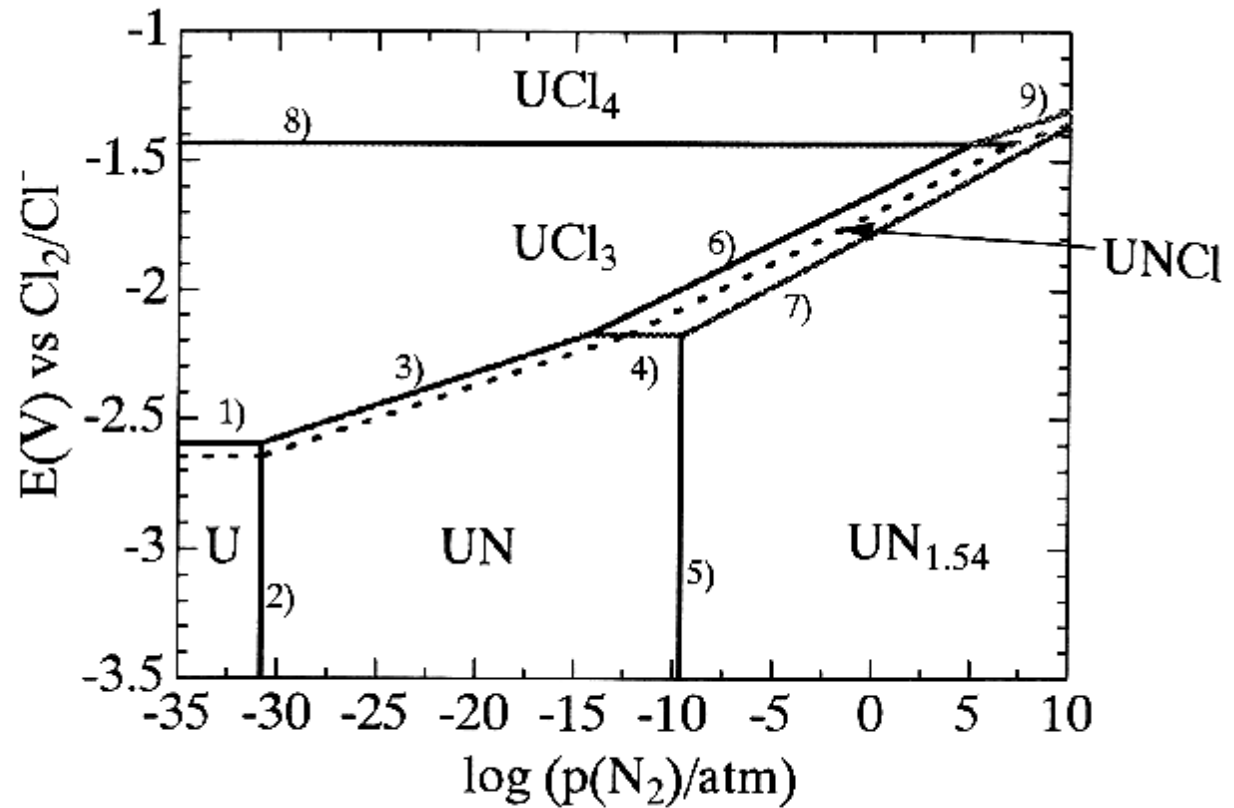
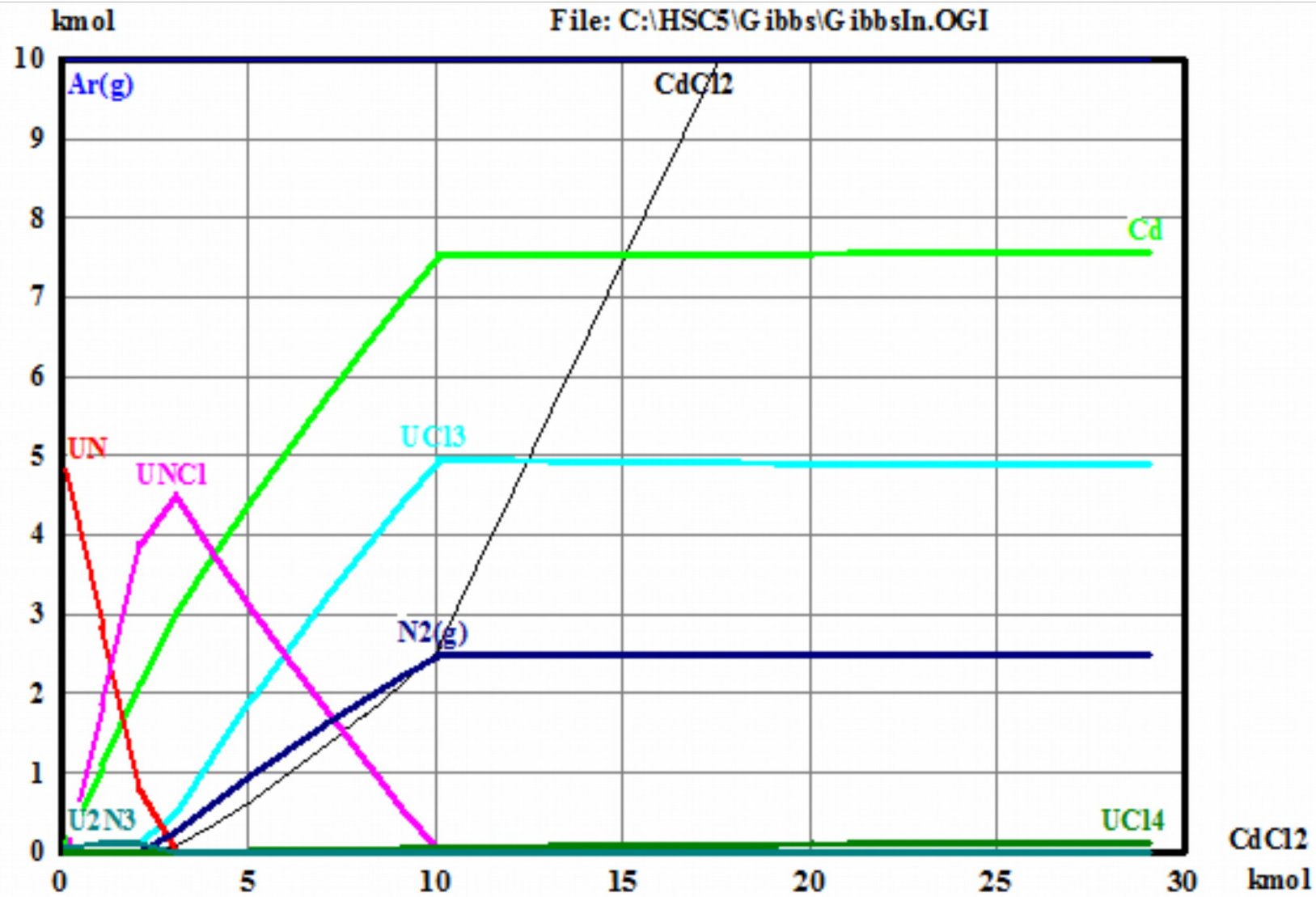


Fig.1 Stability diagram (potential- $p\text{N}_2$ diagram) of U-N-Cl system in LiCl-KCl eutectic melt with the molar ratio of $\text{UCl}_3 = 0.005$ (solid line) and 0.0005 (dotted line) at 773K .

Три способа избежать образования UNCl:

1. Анодное растворение при очень низкой плотности тока ($\sim 1 \text{ mA/cm}^2$) при котором на поверхности анода будет $P_{\text{N}_2} \ll 1 \text{ atm}$ за счёт диффузии азота в расплав. Низкая производительность – способ не представляет интереса для практики.
2. Использование очень высокой плотности тока, чтобы сдвинуть потенциал анода в положительную область. Побочный эффект – образование UCl_4 .
3. Высокотемпературный процесс, $\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$. Необходимо предусмотреть улавливание металлического кадмия.



**Thank you
for attention !**