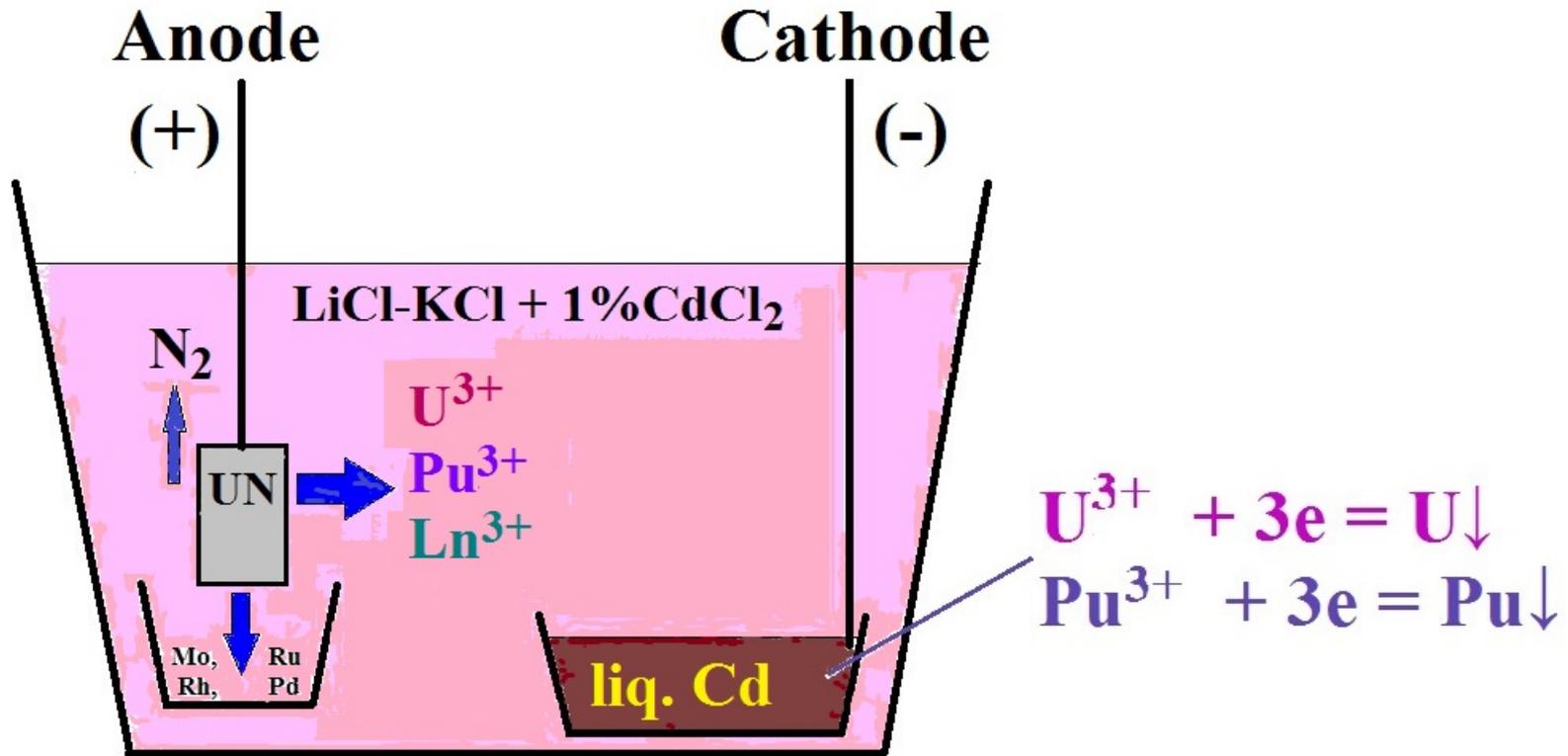


# UN DISSOLUTION IN THE MOLTEN LiCl-KCl EUTECTIC

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

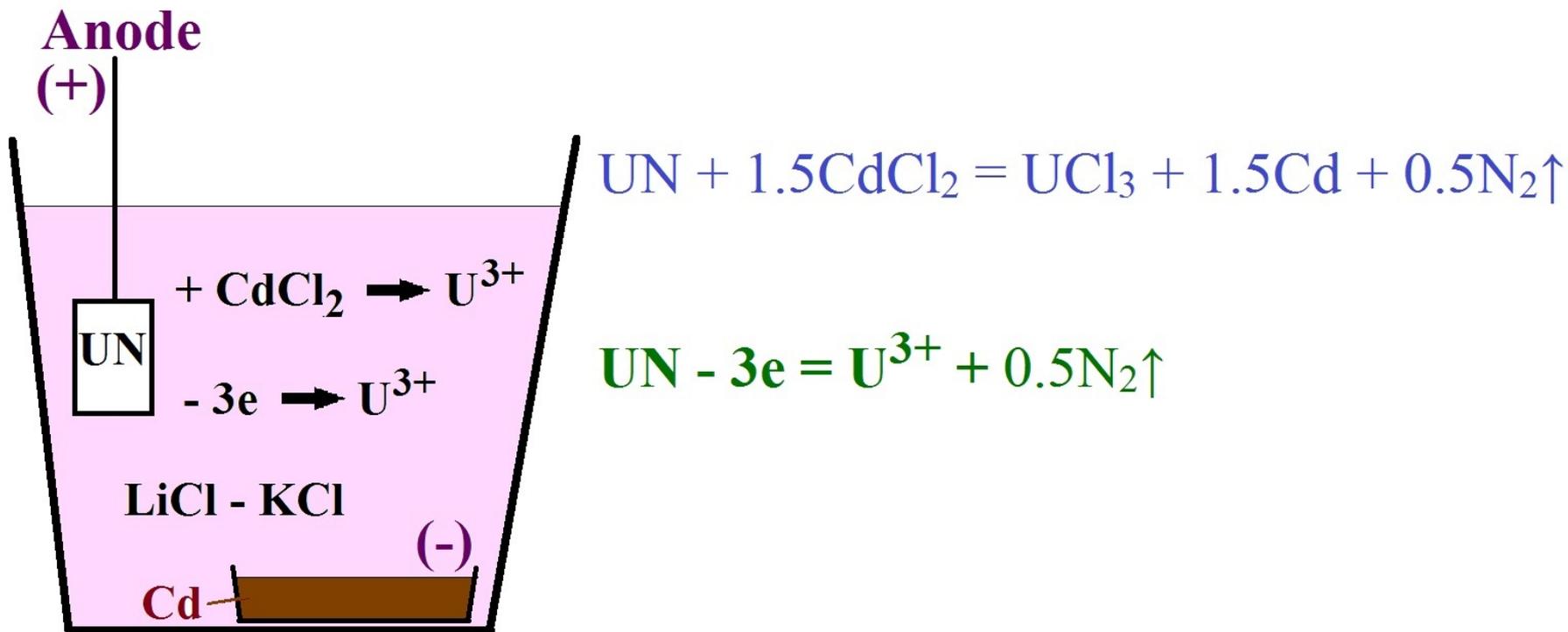
*Институт высокотемпературной  
электрохимии, Екатеринбург, Россия*

*A.Potapov\_50@mail.ru*



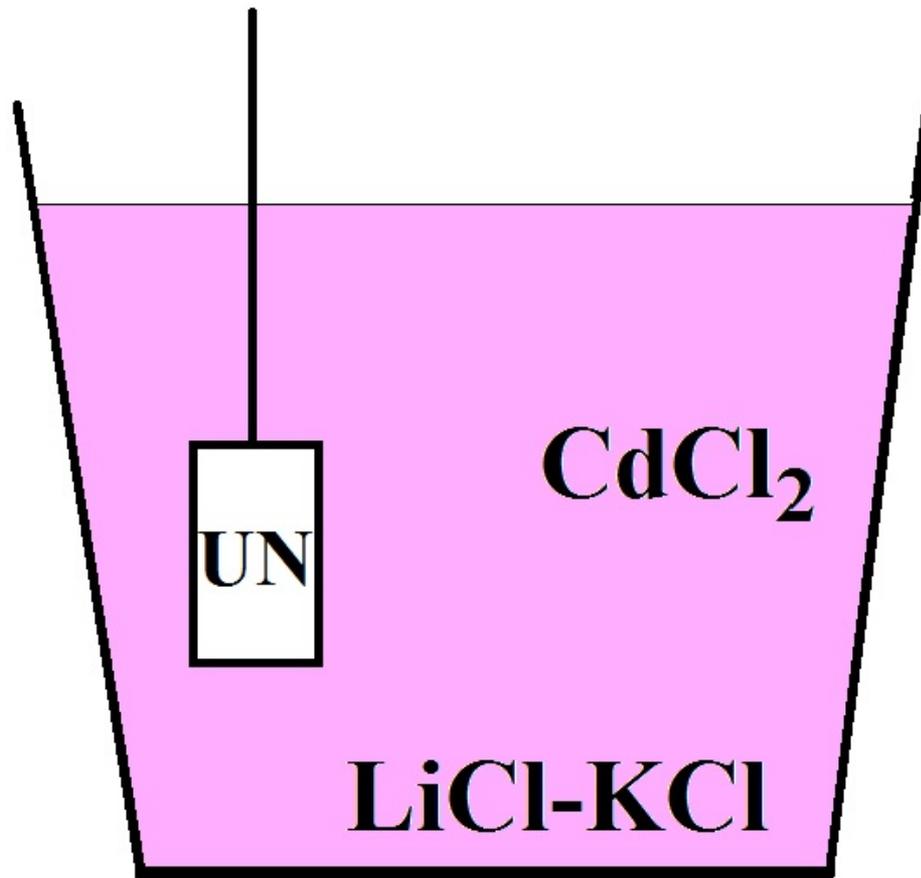
Наиболее электроотрицательные продукты деления ( $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CsCl}$  ...) накапливаются в расплаве;

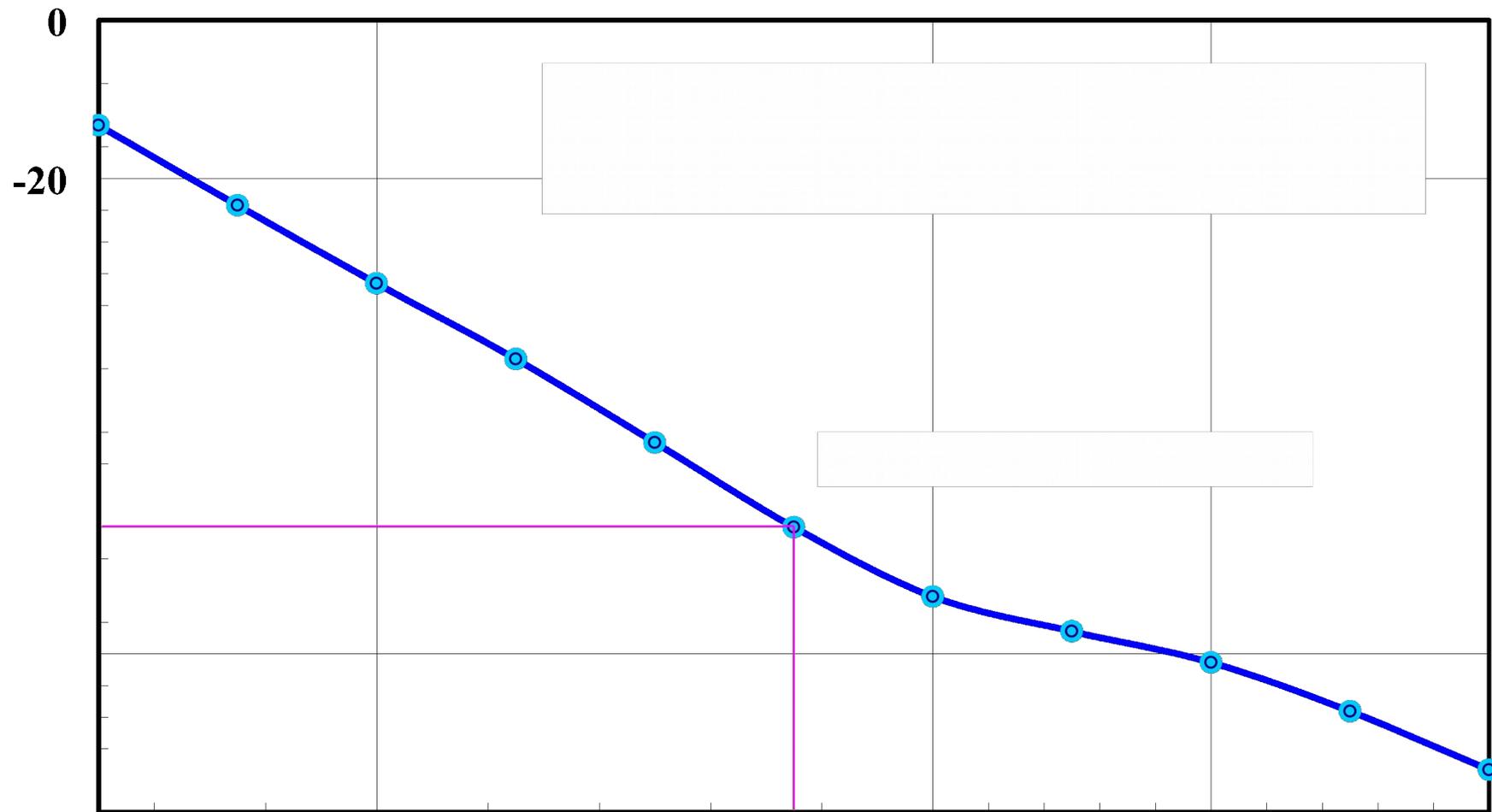
Более положительные (U, Pu, Np, Am, Cm) осаждаются на жидком Cd-катоде.

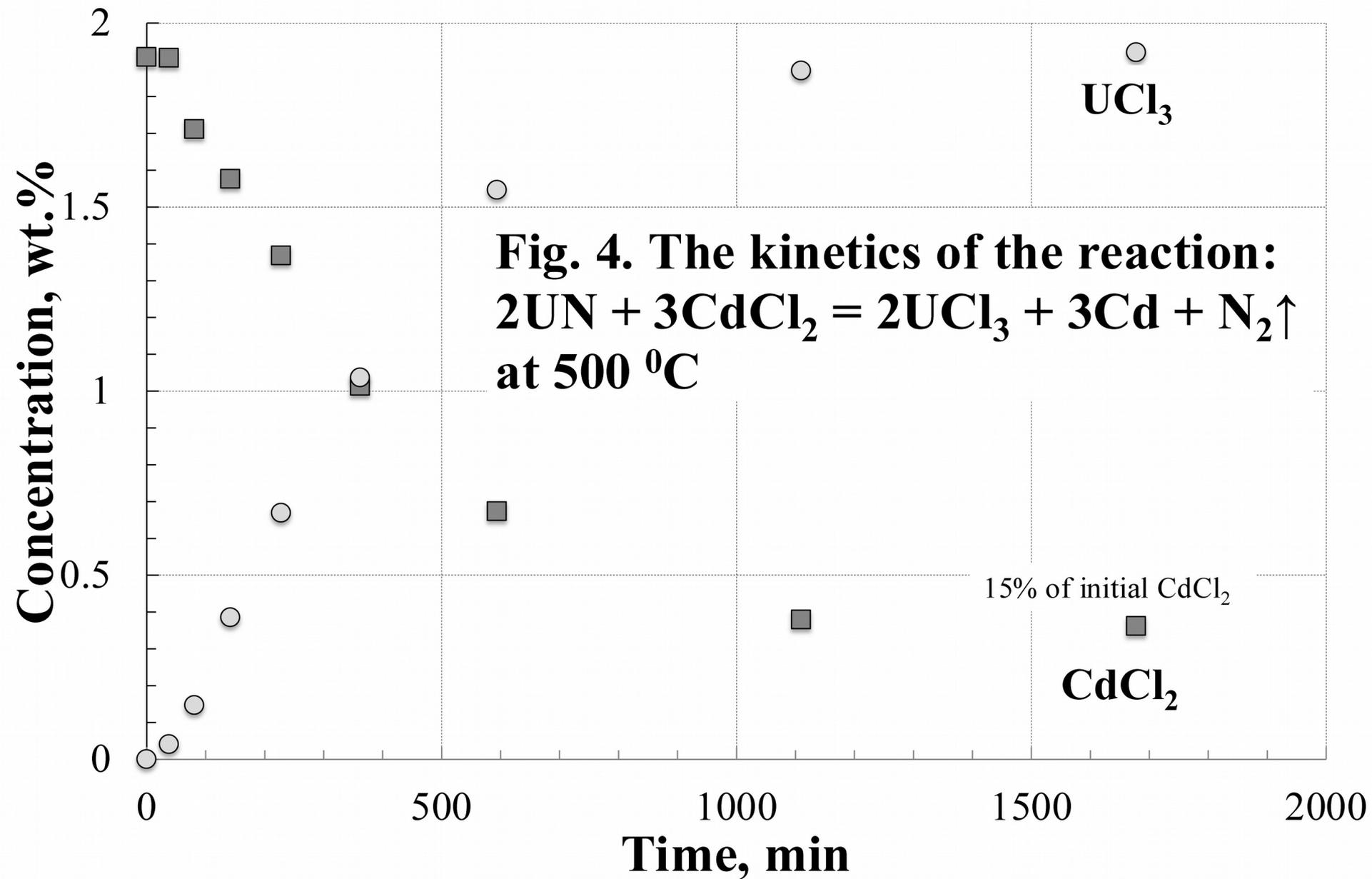


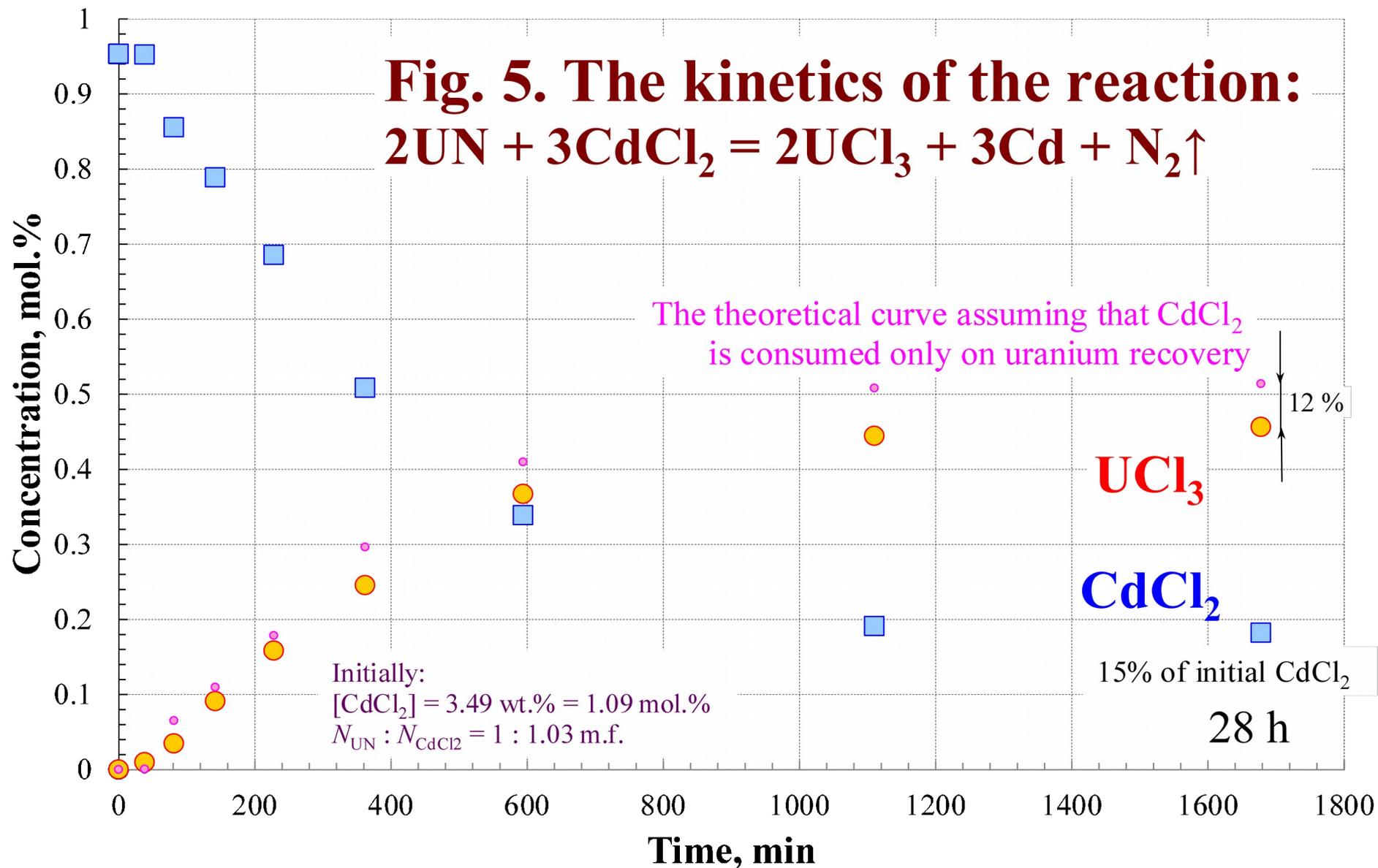
Два способа растворить UN в расплаве LiCl-KCl:

1. Химический. Например, взаимодействие с  $\text{CdCl}_2$  («мхлорирование»);
2. Электрохимический. Анодное растворение UN.

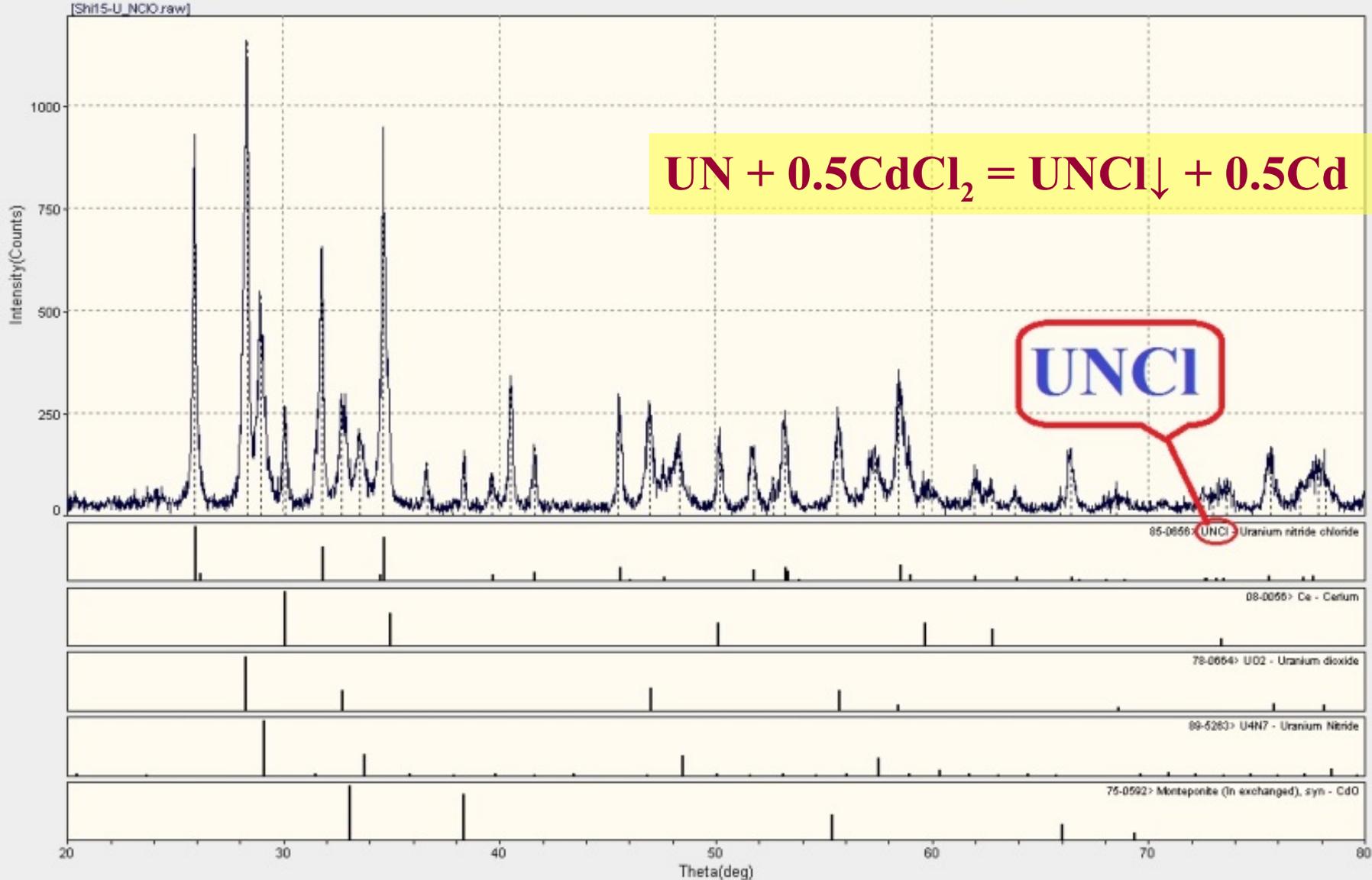






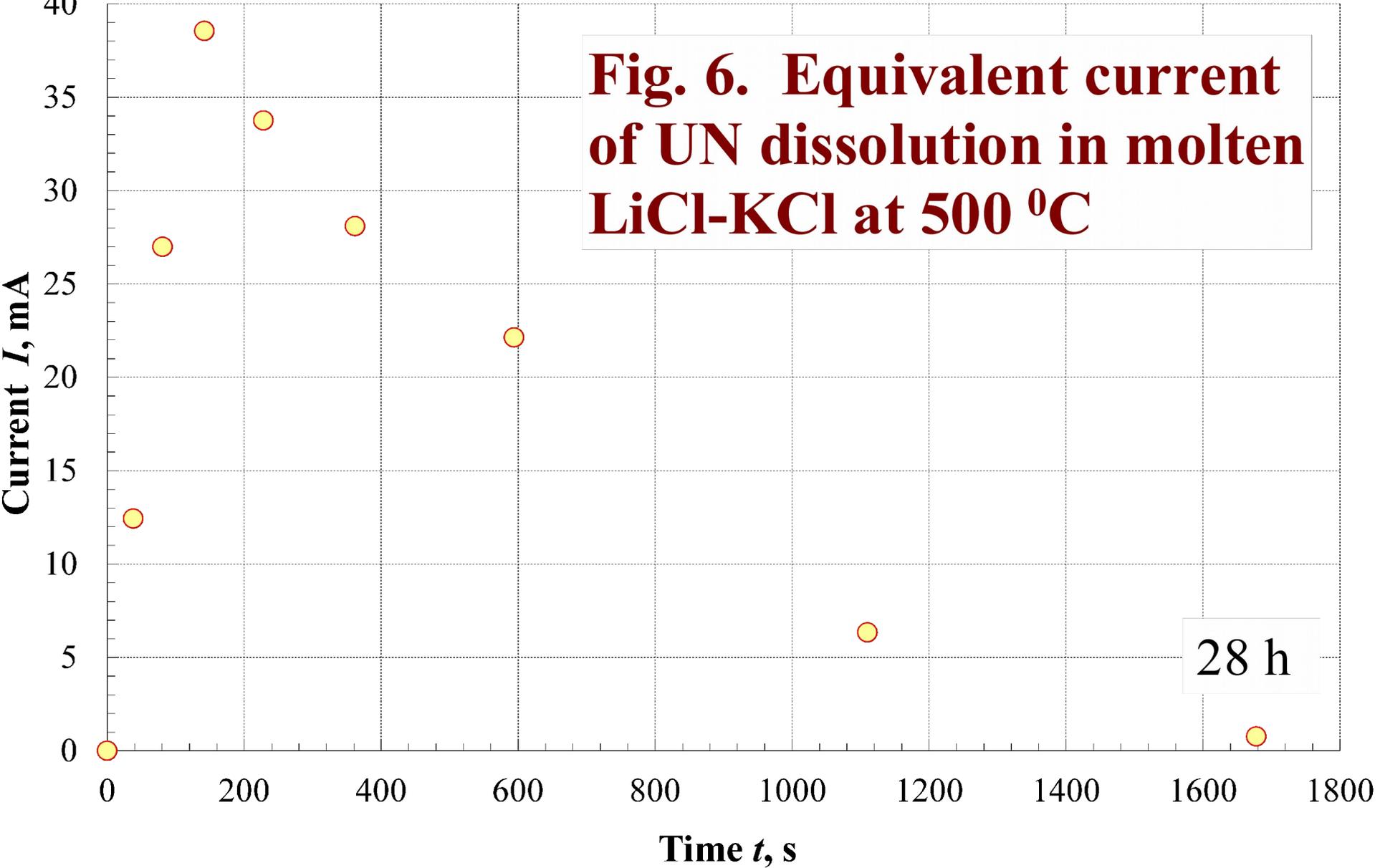


1. Both curves reach saturation. The reaction is terminated.
2. About 15%  $\text{CdCl}_2$  remains unreacted despite a 1.5-fold excess of UN.



### **Образование UNCl:**

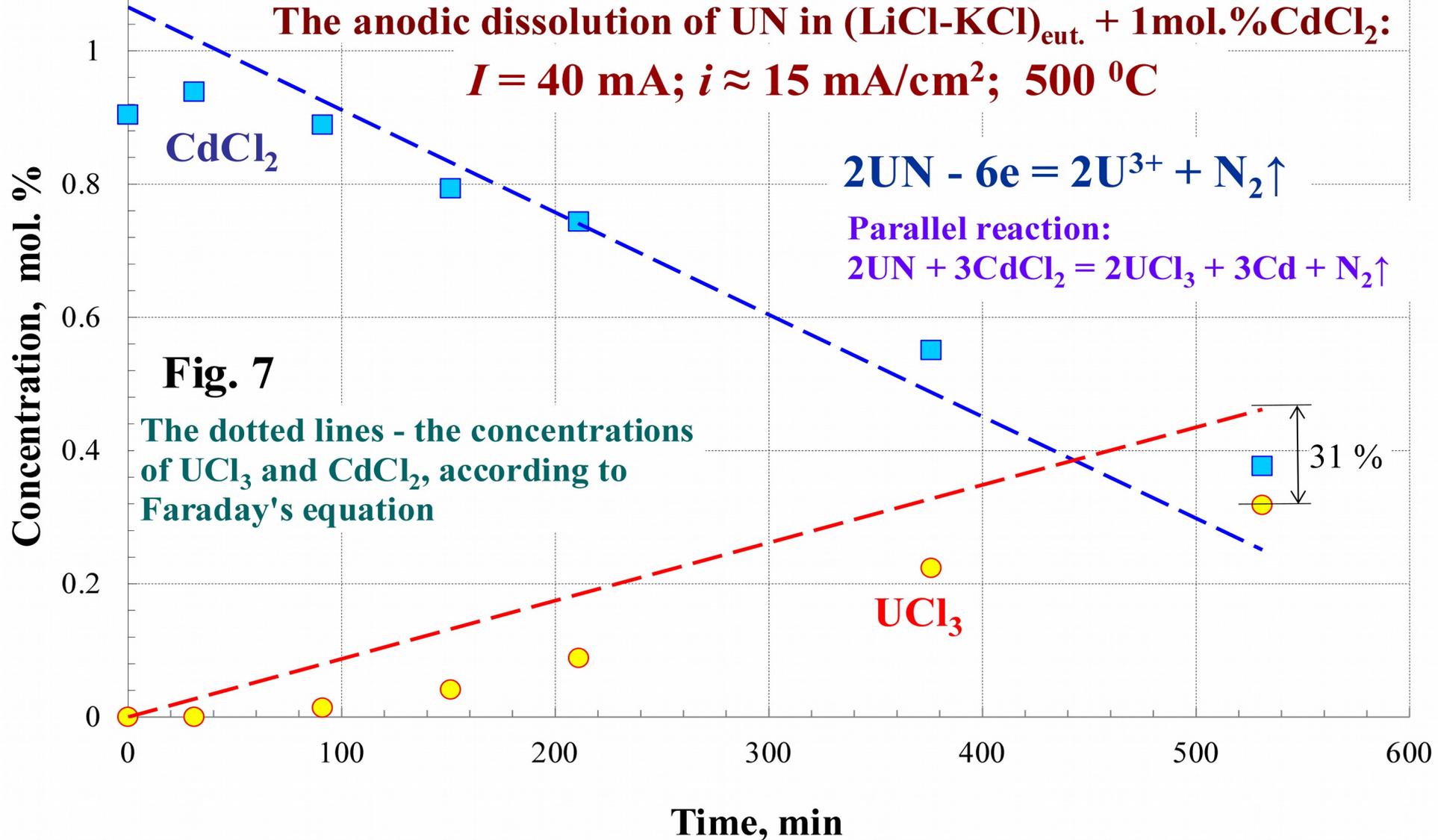
- 1.Переводит часть урана в нерастворимую форму;**
- 2.Плѐнка UNCl покрывает поверхность UN таблеток и блокирует дальнейшее протекание реакций.**



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

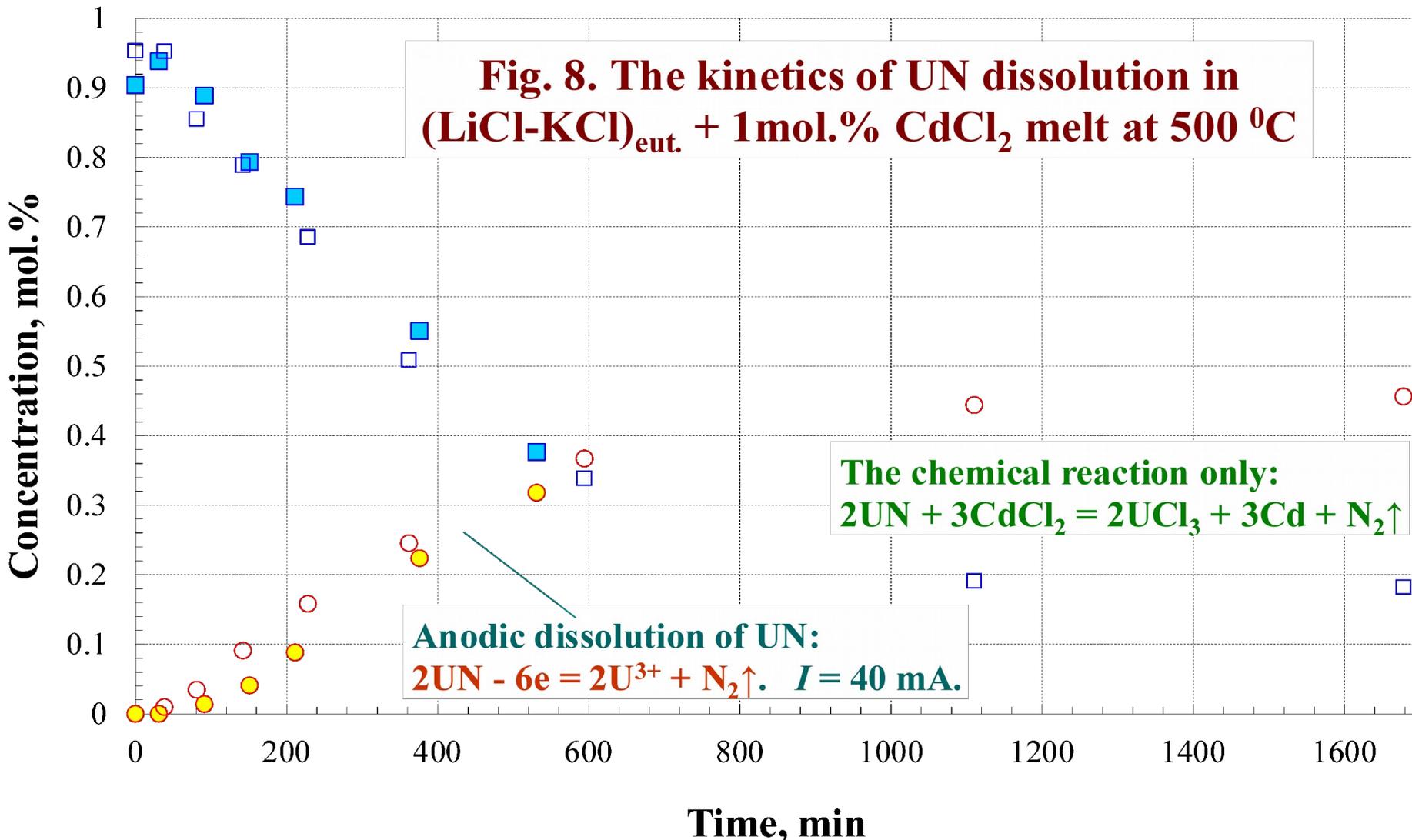
**The anodic dissolution of UN in  $(\text{LiCl-KCl})_{\text{eut.}} + 1\text{mol.}\% \text{CdCl}_2$ :**

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

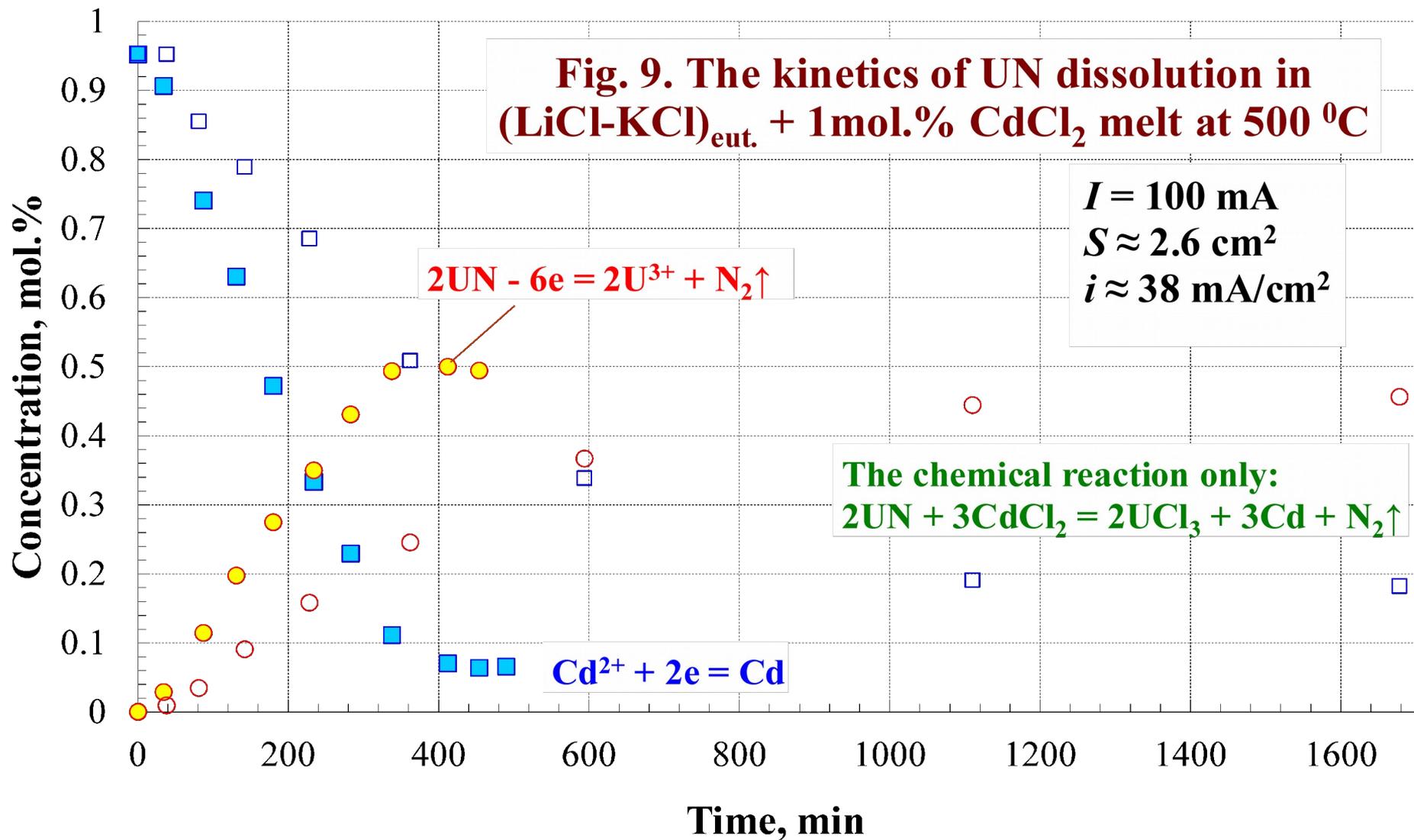


Концентрация  $\text{UCl}_3$  в расплаве оказалась значительно ниже, чем следовало бы согласно уравнению Фарадея.

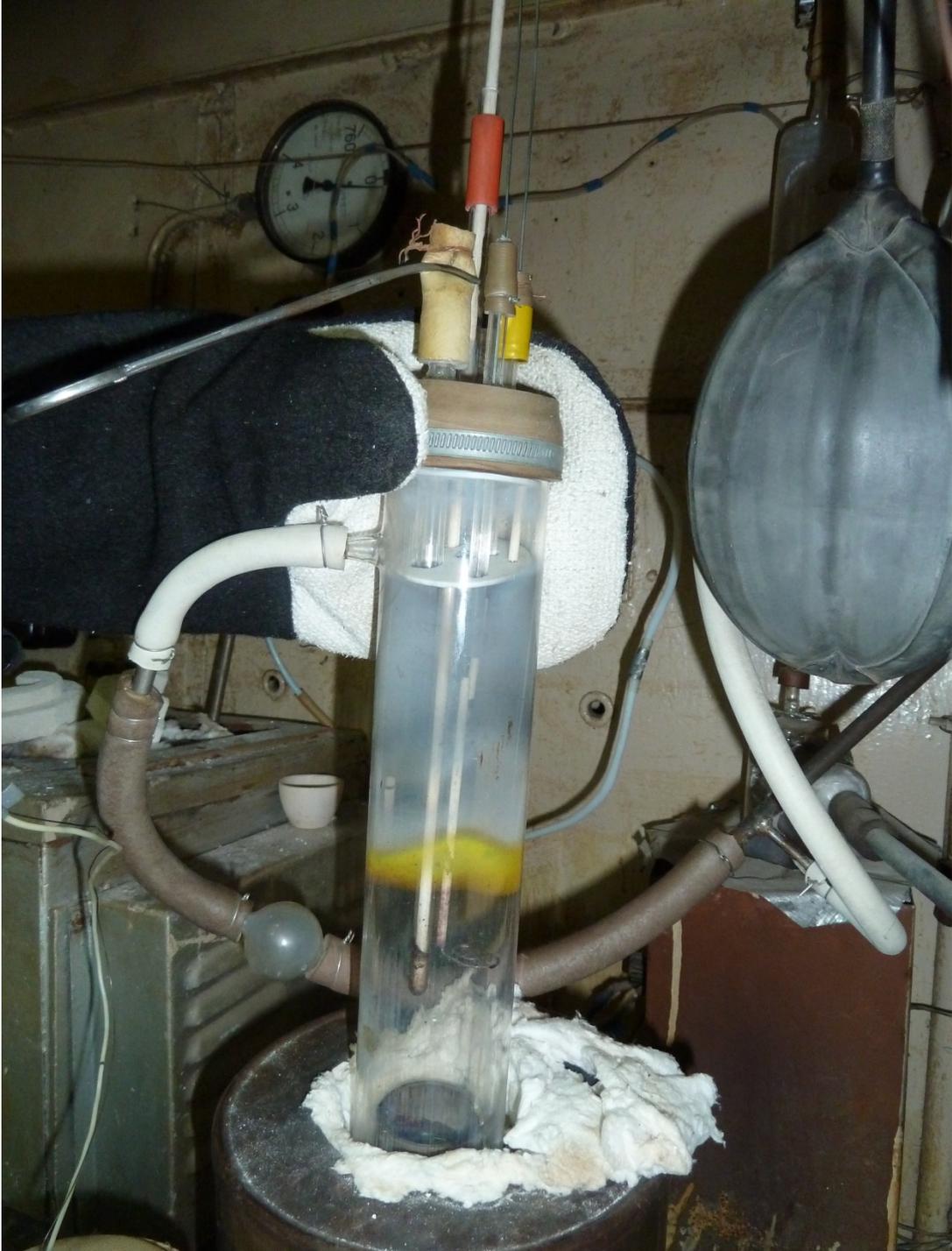
В этом опыте мы ожидали удвоения выхода  $\text{UCl}_3$ . Анодное растворение + химическое взаимодействие.

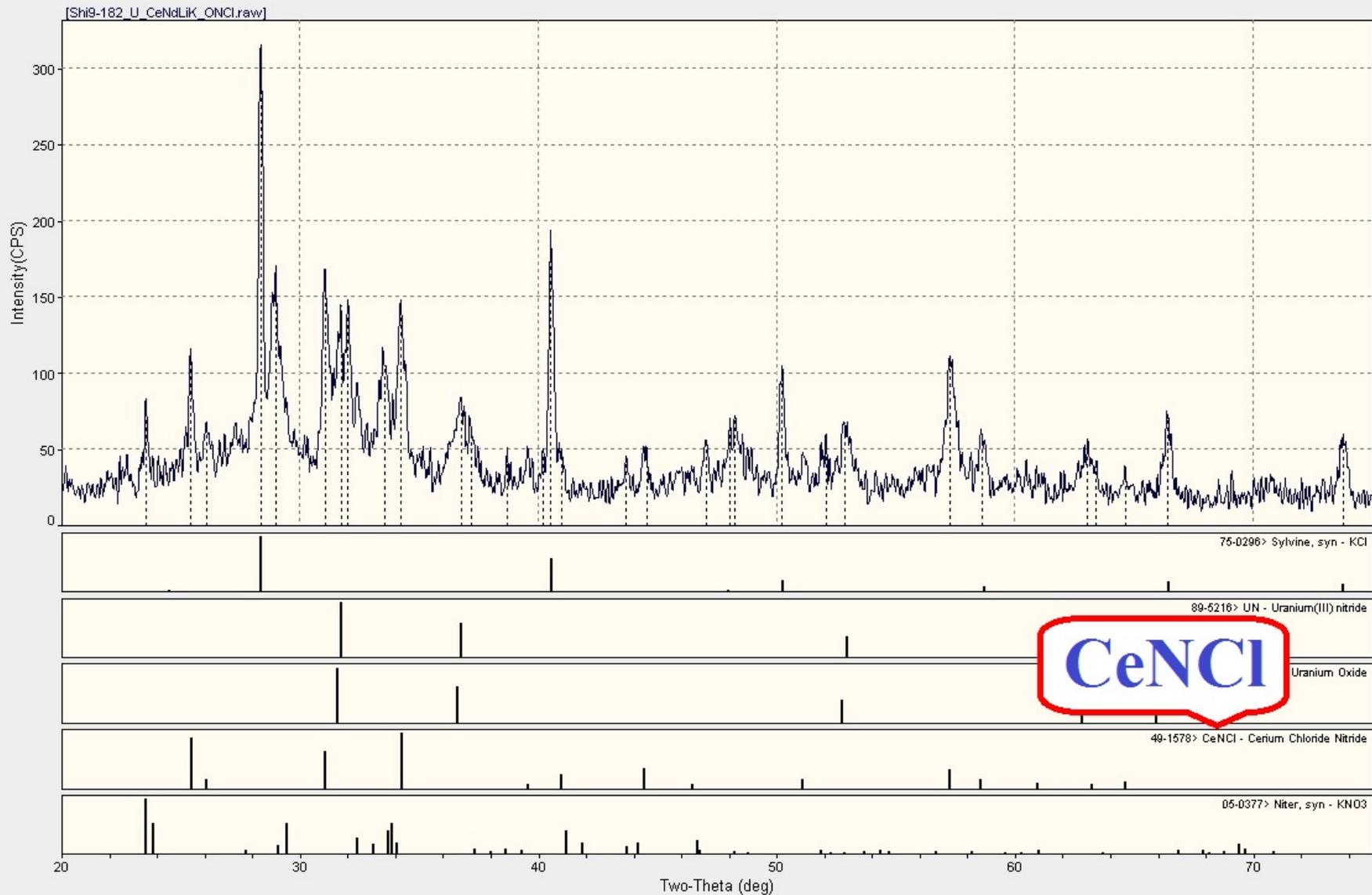


Скорость электрохимического растворения UN ( $I = 40 \text{ mA}$ ) почти равна скорости химического растворения, даже немного ниже.

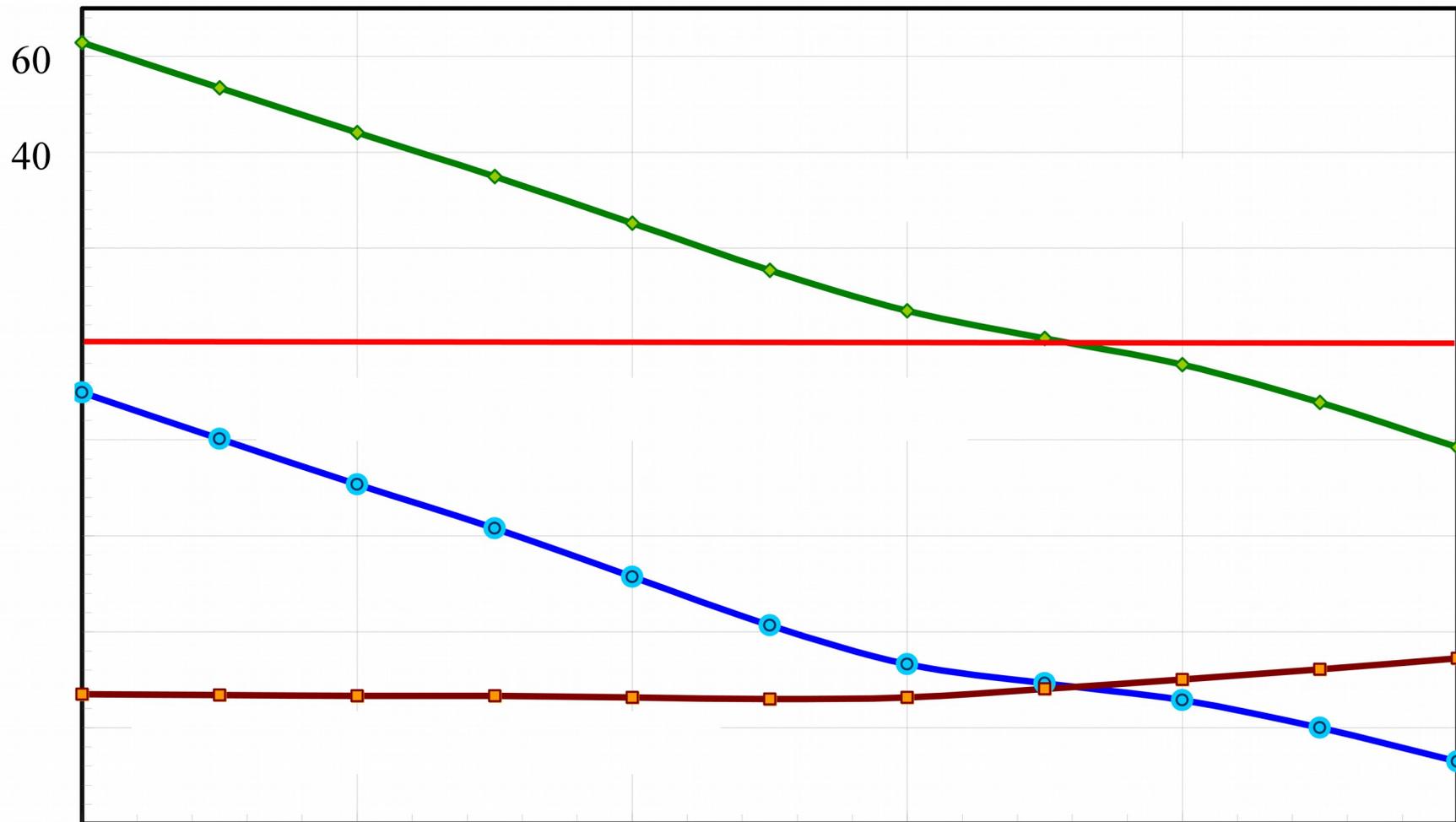


При бóльшем токе (100 mA) скорость растворения UN выше. Но и быстрее наступает насыщение, при котором электрохимический процесс фактически останавливается.





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



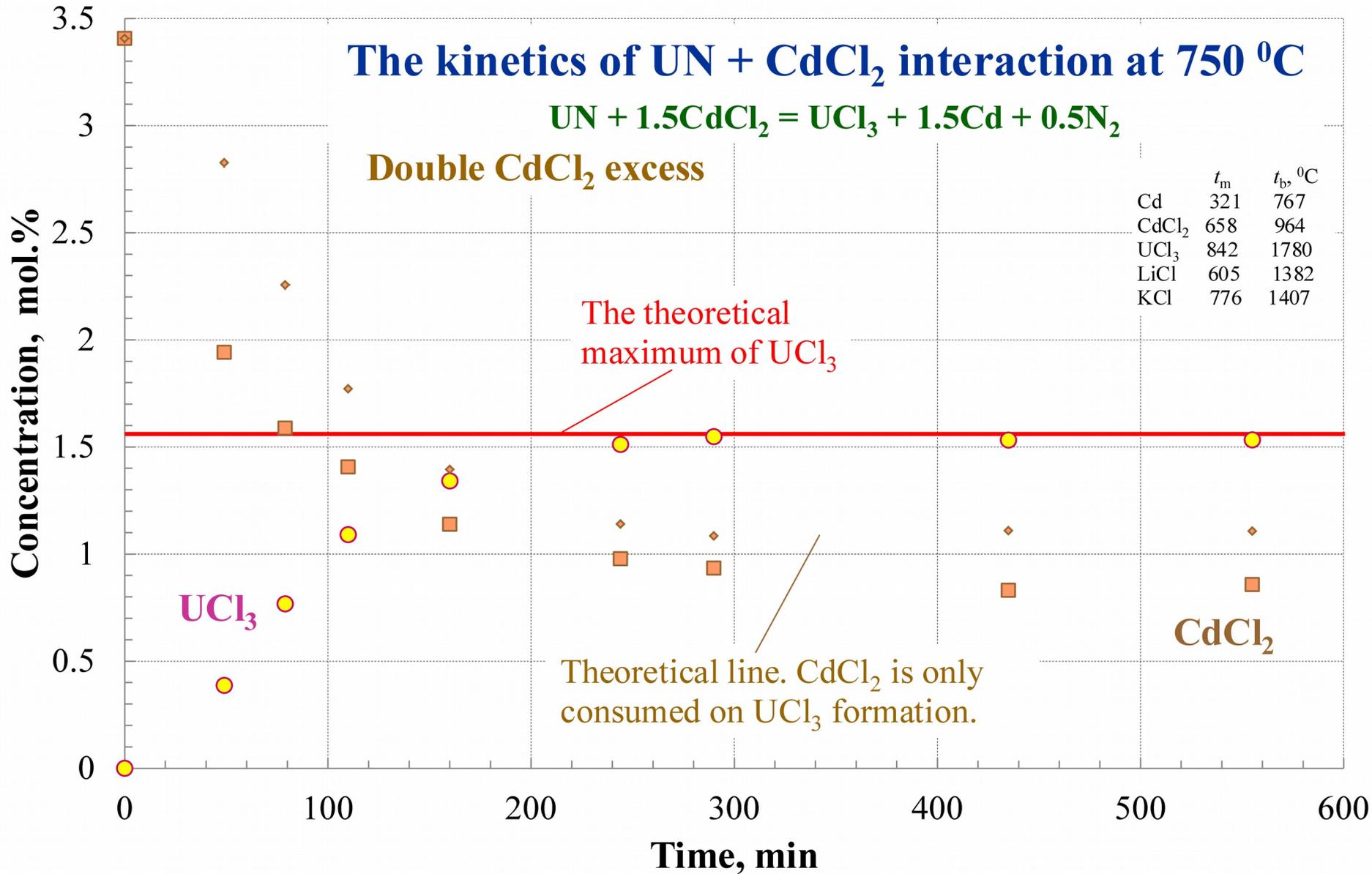
Если имеется достаточно  $\text{CdCl}_2$ , то при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  и выше  $\text{UNCl}$  взаимодействует с  $\text{CdCl}_2$  с образованием  $\text{UCl}_3$ . Таким образом можно полностью перевести  $\text{UN}$  в  $\text{UCl}_3$  в расплав не содержащий  $\text{UNCl}$ .

# The kinetics of UN + CdCl<sub>2</sub> interaction at 750 °C



Double CdCl<sub>2</sub> excess

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



100%-ный выход UCl<sub>3</sub>.

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







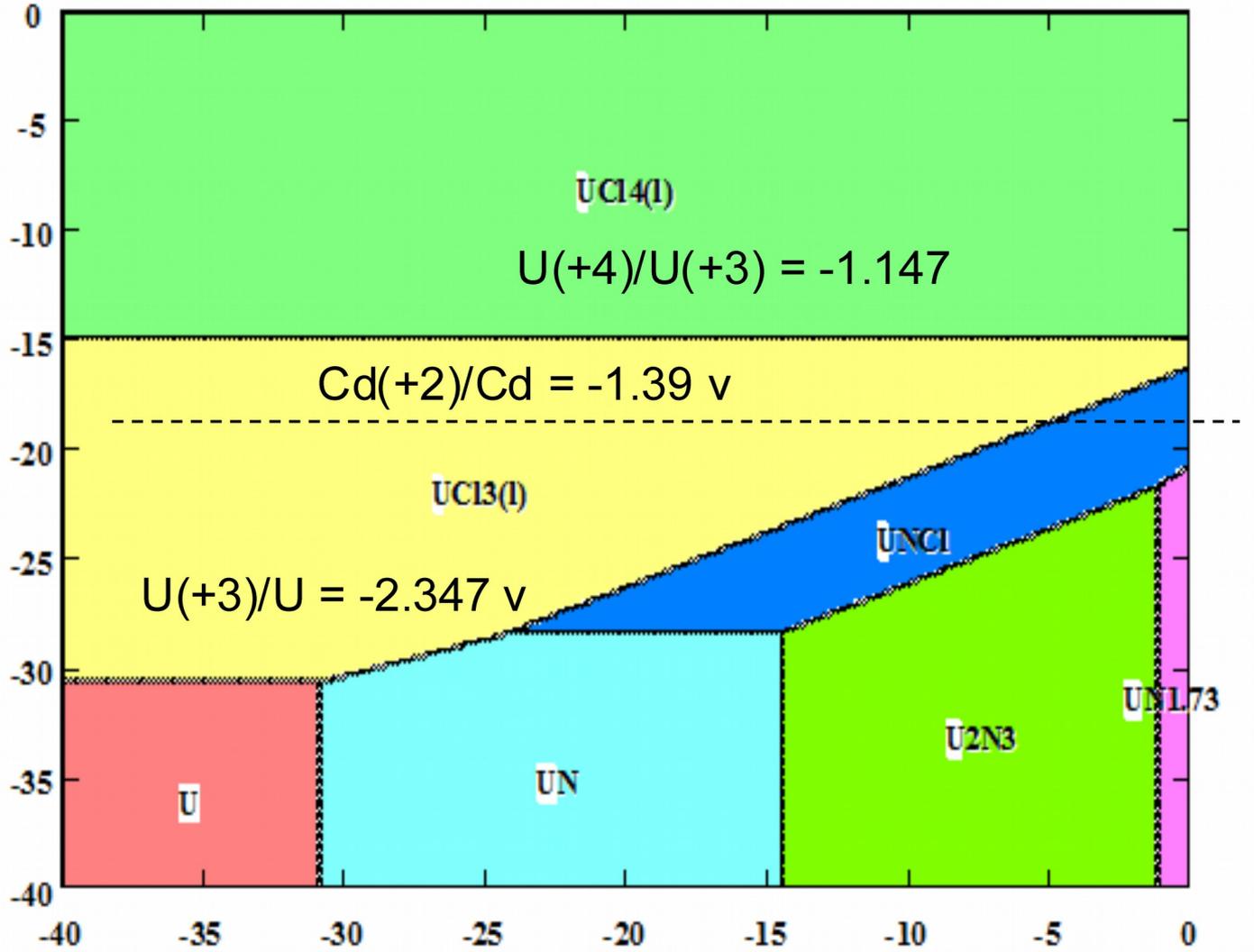
Sample 7

28.07.2016



log pCl<sub>2</sub>(g)

### Predominance Diagram for U-N-Cl System

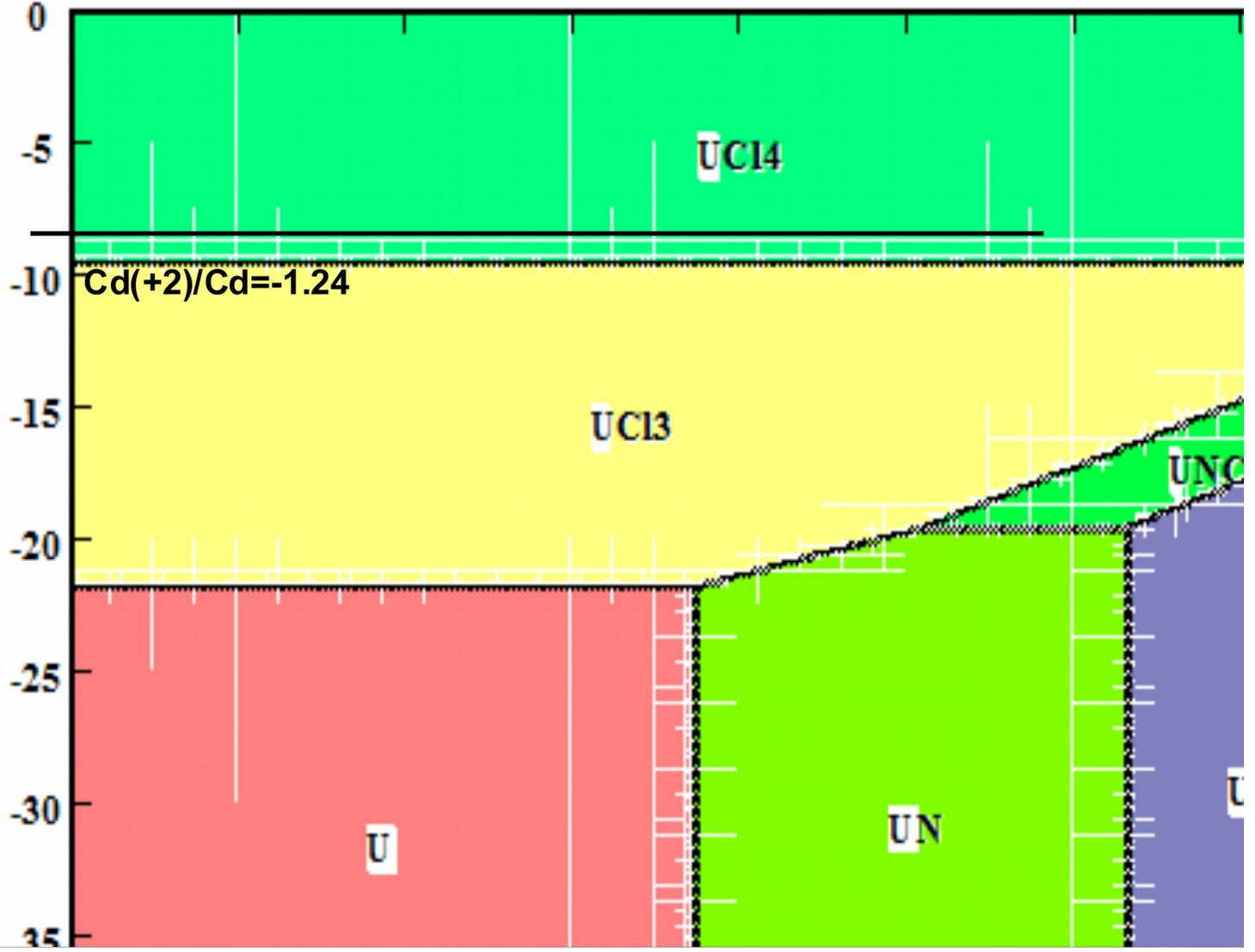


Constant value:  
T/°C = 500.00

log pN<sub>2</sub>(g)

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

# 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)  $\text{UCl}_4 + 1/2\text{N}_2 + 3\text{e}^- = \text{UNCl} + 3\text{Cl}^-$

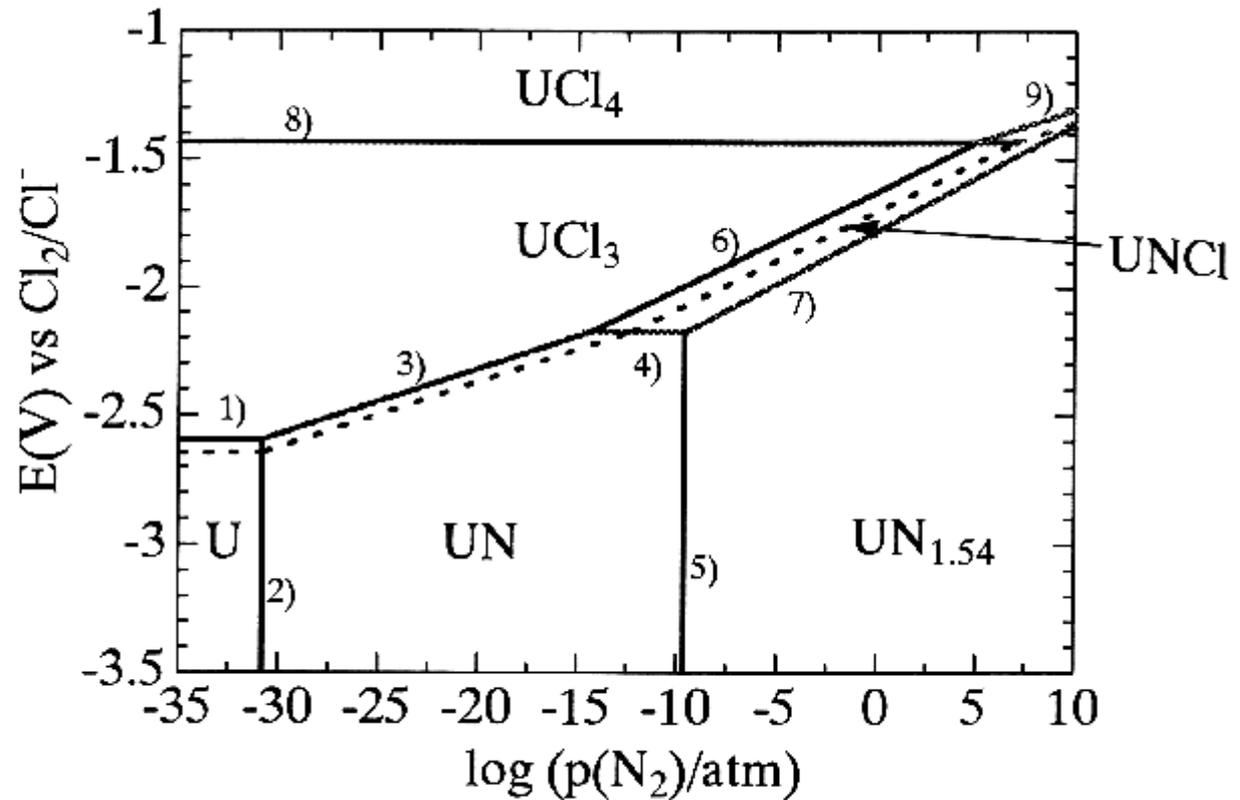
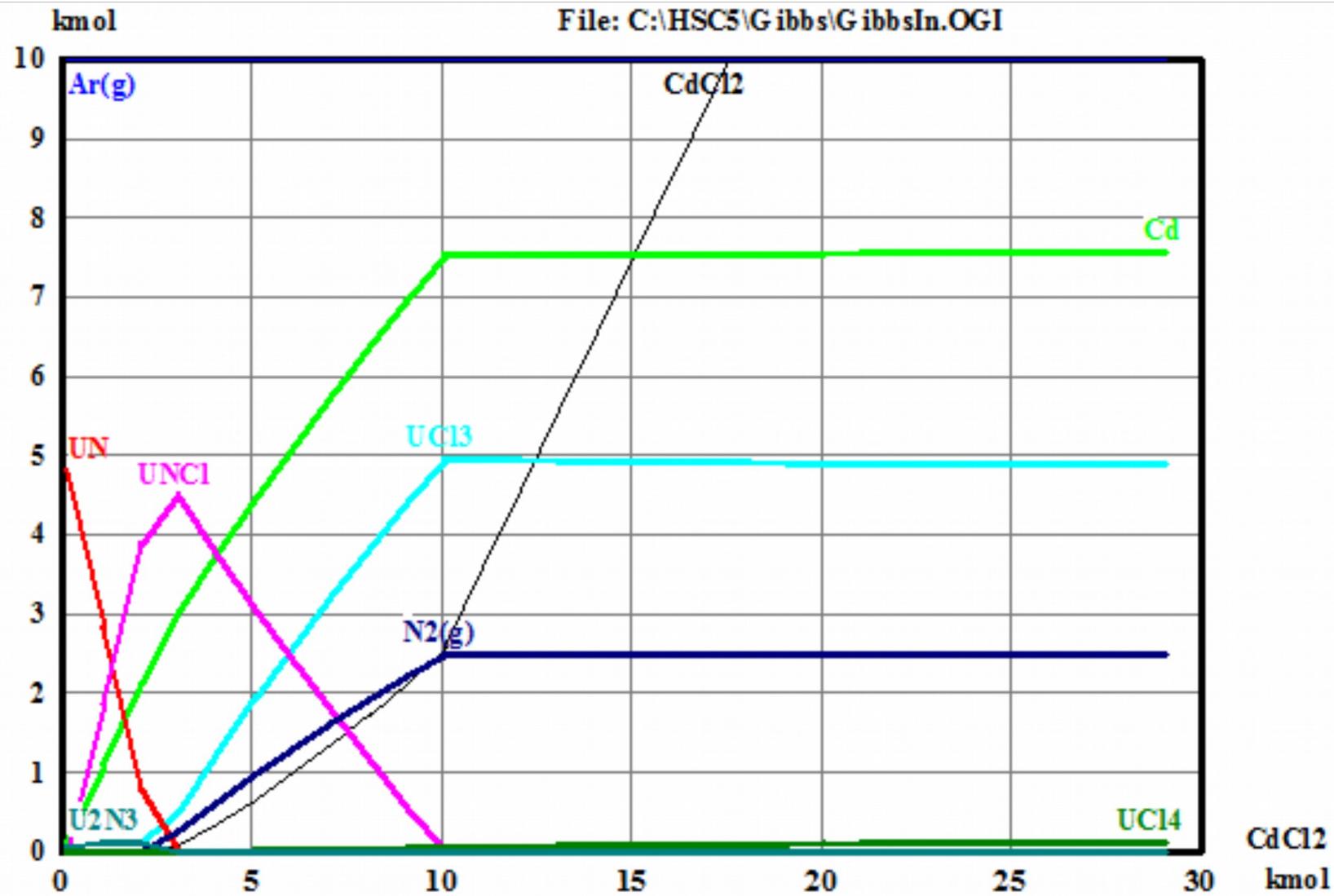


Fig.1 Stability diagram (potential- $p\text{N}_2$  diagram) of U-N-Cl system in LiCl-KCl eutectic melt with the molar ratio of  $\text{UCl}_3 = 0.005$  (solid line) and  $0.0005$  (dotted line) at  $773\text{K}$ .

## 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  $\text{UCl}_4$ .
3. Высокотемпературный процесс,  $\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Необходимо предусмотреть улавливание металлического кадмия.



**Thank you  
for attention !**