

УДК 544.31

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ UCl_3 ХЛОРИДОМ СВИНЦА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ UCl_4
МЕТАЛЛИЧЕСКИМ УРАНОМ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ $LiCl-KCl$** © 2022 г. А. М. Потапов^а, *, В. А. Кесикопулос^а, А. Е. Дедюхин^а, Ю. П. Зайков^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.potapov_50@mail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 28.07.2022 г.

Методами термодинамического моделирования рассчитан равновесный состав системы $(LiCl-KCl)_{эвт} + 1 \text{ мол. \% } UCl_3$ при его титровании хлоридом свинца при температурах 773, 873 и 973 К. Расчеты выполнены с учетом коэффициентов активности хлоридов свинца и урана в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$. При 773 К использовали коэффициенты активности $\gamma(PbCl_2) = 0.42$; $\gamma(UCl_3) = 5.73 \cdot 10^{-3}$ и $\gamma(UCl_4) = 7.54 \cdot 10^{-5}$. С увеличением температуры коэффициенты активности возрастают. Так, при 973 К коэффициенты активности уже $\gamma(PbCl_2) = 0.49$; $\gamma(UCl_3) = 0.020$ и $\gamma(UCl_4) = 3.04 \cdot 10^{-4}$. Найдено, что в расплаве $LiCl-KCl$ хлорид свинца лишь частично окисляет UCl_3 до UCl_4 . Это связано с тем, что разница между условными стандартными потенциалами $E_{Pb^{2+}/Pb}^*$ и $E_{U^{4+}/U^{3+}}^*$ всего около 0.2 В. Поэтому $PbCl_2$ в данном случае является слабым окислителем. Разница между потенциалами $E_{Pb^{2+}/Pb}^*$ и $E_{U^{4+}/U^{3+}}^*$ увеличивается с ростом температуры. Поэтому равновесная доля UCl_4 возрастает с увеличением температуры и избытка $PbCl_2$. Например, при 773 К и трехкратном от стехиометрии избытке $PbCl_2$ средняя валентность урана $n = 3.27$. А при 973 К и том же избытке $PbCl_2$, средняя валентность урана возрастает до $n = 3.36$. Также выполнено моделирование процесса восстановления UCl_4 до UCl_3 металлическим ураном в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$ с учетом коэффициентов активности компонентов. В рассмотренном интервале, 773–973 К, восстановление не имеет термодинамических затруднений и протекает нацело. Для термодинамических расчетов был использован программный комплекс HSC-9.9.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, уран, хлориды урана, хлорид свинца, “мягкое” хлорирование

DOI: 10.31857/S0235010622060111

ВВЕДЕНИЕ

Переработка отработавшего ядерного топлива сложный многостадийный процесс [1, 2]. Одной из стадий переработки является электрорафинирование, при котором металлический сплав, содержащий актиниды (U, Pu), благородные металлы (Ru, Rh, Pd) и другие примеси, подвергают анодному растворению, переводя в расплав плутоний и большую часть урана. В результате этой операции остается пористый анодный

остаток, в котором содержание благородных металлов уже сравнимо с содержанием урана [3, 4].

Для доизвлечения урана из анодных остатков предлагается их хлорировать в расплавленной эвтектике LiCl–KCl хлоридом свинца. Предполагается, что уран будет окисляться и переходить в расплав в виде UCl_3 , а благородные металлы останутся в неизменном виде. Однако, наряду с окислением урана до UCl_3 , возможна, по-видимому, побочная реакция окисления UCl_3 до UCl_4 .

Целью настоящей работы является изучение процесса окисления трихлорида урана хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl–KCl методом термодинамического моделирования.

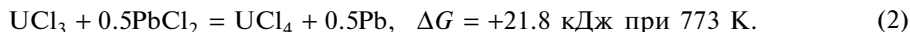
Были рассчитаны равновесные составы расплава $(LiCl-KCl)_{эвт} + 1 \text{ мол. \% } UCl_3$ при его титровании хлоридом свинца при температурах 773, 873 и 973 К.

Хлорид свинца является окислителем по отношению к UCl_3 :

$$E_{Pb^{2+}/Pb}^* = -1.300 \text{ В [5]} > E_{U^{4+}/U^{3+}}^* = -1.448 \text{ В [6]} \quad (1)$$

в LiCl–KCl при 773 К vs. Cl_2/Cl^- .

Предполагается, что если в системе уже нет металлического урана (свободного или в составе сплава), то при добавлении навесок $PbCl_2$ к расплаву, содержащему UCl_3 , будет происходить ступенчатое окисление UCl_3 до UCl_4 согласно реакции:



Положительное изменения энергии Гиббса указывает на то, что реакция не идет в прямом направлении. Однако, в этом расчете по умолчанию коэффициенты активности веществ были приняты равными единице. Для более точного моделирования следует учесть коэффициенты активности ионов вследствие их участия в комплексообразовании.

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ $PbCl_2$, UCl_3 И UCl_4 В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl–KCl

Хорошо известно, что ионы поливалентных металлов в растворах, включая расплавленные соли, связываются в комплексы, в результате чего их активность существенно понижается по сравнению с их концентрацией [7, 8]. Этот факт необходимо обязательно учитывать, так как термодинамические уравнения строго выполняются именно для активностей.

Коэффициент активности $PbCl_2$ в расплаве LiCl–KCl

Ионный потенциал катиона (отношение заряда к радиусу) Pb^{2+} равен $2/0.119 = 16.8 \text{ нм}^{-1}$. Ионные потенциалы Li^+ и K^+ равны $1/0.076 = 13.2$ и $1/0.138 = 7.25 \text{ нм}^{-1}$, соответственно. Здесь и далее радиусы по [9]. Ионный потенциал катиона свинца лишь немного превышает ионный потенциал катиона лития, поэтому в расплаве LiCl–KCl ионы Pb^{2+} является слабыми комплексообразователями. Имеющиеся в литературе данные по коэффициентам активности $PbCl_2$ сопоставлены на рис. 1. Для расчетов мы используем данные [5], которые до сих пор остаются наиболее подробными и систематическими.

Коэффициент активности UCl_3 в расплаве LiCl–KCl

Катион U^{3+} является сильным комплексообразователем, так как значения его ионного потенциала $3/0.103 = 29.1 \text{ нм}^{-1}$ превышает ионный потенциал катиона Li^+ более

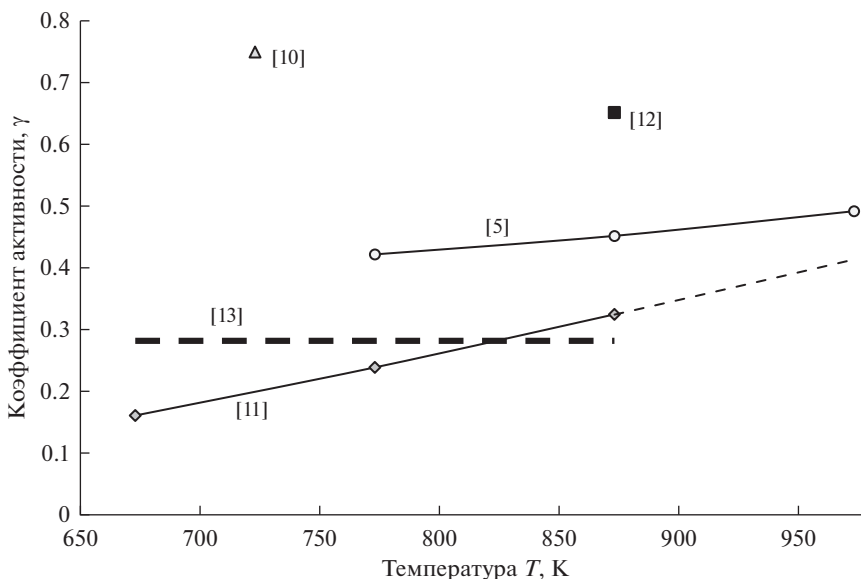


Рис. 1. Коэффициенты активности PbCl_2 в расплавленной эвтектике LiCl-KCl по данным разных авторов. Коэффициент активности [12] найден экстраполяцией данных рисунка Fig. 9 в этой статье и поэтому весьма неточен. Коэффициенты активности [13] найдены из рисунков Fig. С-1. Эти коэффициенты оказались температурно-независимыми. Их можно рассматривать как очень ориентировочные.

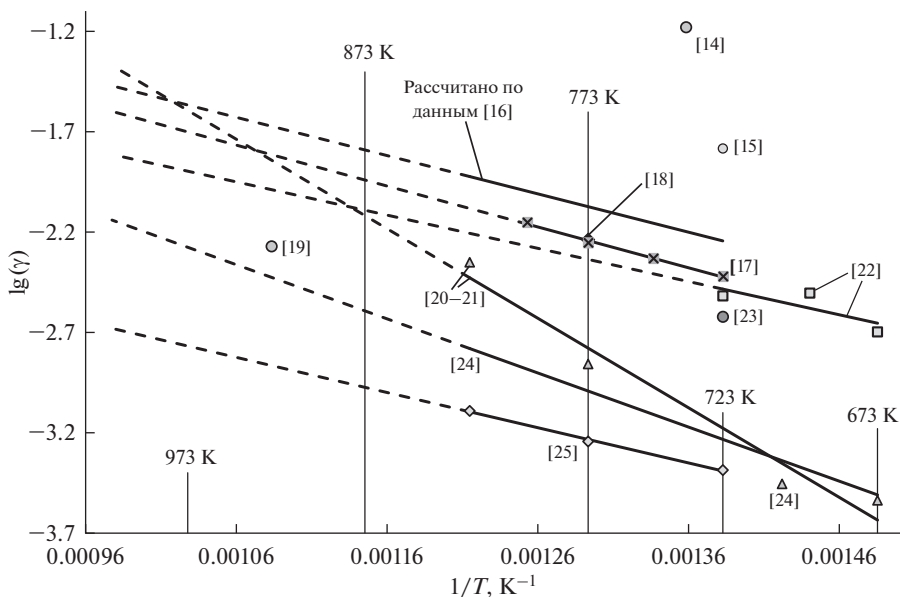


Рис. 2. Коэффициенты активности UCl_3 в расплавленной эвтектике LiCl-KCl по данным разных авторов.

чем вдвое. В литературе имеется большое количество публикаций, в которых коэффициенты активности UCl_3 либо рассчитаны, либо их можно рассчитать с использованием приводимых данных [14–31]. Эти данные сопоставлены на рис. 2. Кроме того,

Таблица 1. Коэффициенты активности UCl_3 в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$. Данные, которые сильно отличаются от приведенных на рис. 2

Источник	$\gamma(UCl_3)$			
	673 К	773 К	873 К	973 К
Inman, 1961 [26]		0.38 (453°C)		
Kisza, 1962 [27, 28]	36	12.8	8.8 (550°C)	
Кнакке, 1966 [29]	20	6.9	3.1	1.6
Рассчитано по данным Смирнова, 1970 [30]	11.6	7.0	4.8	3.5
Chiotti, 1975 [31]		5	1.6	0.7

Таблица 2. Коэффициенты активности UCl_4 в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$ по данным разных авторов

Источник	$\gamma(UCl_4)$			
	673 К	773 К	873 К	973 К
Kisza, 1964 [28]	$3.17 \cdot 10^{-2}$	$2.76 \cdot 10^{-2}$	$2.68 \cdot 10^{-2*}$	$2.55 \cdot 10^{-2*}$
Martinot, 1975 [24]	$4.48 \cdot 10^{-7}$	$2.20 \cdot 10^{-6}$	$7.52 \cdot 10^{-6}$	$2.00 \cdot 10^{-5}$
Chiotti, 1975 [31]	$3.6 \cdot 10^{-5*}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4.00 \cdot 10^{-4}$
Смирнов, 1979 [32]	$2.76 \cdot 10^{-5*}$	$7.54 \cdot 10^{-5}$	$1.64 \cdot 10^{-4}$	$3.04 \cdot 10^{-4}$
Masset, 2005 [20, 21]	$1.71 \cdot 10^{-2}$	$1.48 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-2*}$	$1.08 \cdot 10^{-2*}$
Xu, 2020 [33]	$4.06 \cdot 10^{-12}$	$3.26 \cdot 10^{-10}$	$9.53 \cdot 10^{-9}$	$1.39 \cdot 10^{-7*}$
Xu, 2022 [34]	0.981	0.986	0.989*	0.991*

* Экстраполяция.

часть существенно отличных данных собрана в табл. 1. Как видно из рисунка, данные противоречивы. Так, например, по данным [20, 21] $\gamma(UCl_3) = 1.39 \cdot 10^{-3}$ (1173 К), а по данным [25] $\gamma(UCl_3) = 5.7 \cdot 10^{-4}$ (1173 К). Обе работы современные и результаты выглядят одинаково достоверными.

Если же сопоставить все имеющиеся данные, то расхождения достигают четыре порядка величины.

Мы будем использовать данные работы [17], т.к. эти данные самые новые и потому, что они согласуются с упомянутыми работами [20, 21, 25].

Коэффициент активности UCl_4 в расплаве $LiCl-KCl$

Ионный потенциал катиона U^{4+} равен $4/0.089 = 44.9 \text{ нм}^{-1}$. Эта величина в 3.4 раза больше ионного потенциала иона Li^+ и в полтора раза больше ионного потенциала U^{3+} . То есть этот катион в расплаве $LiCl-KCl$ является очень сильным комплексообразователем. Его коэффициент активности должен быть существенно меньше коэффициента активности U^{3+} . Можно априорно записать:

$$\gamma(UCl_4) < \gamma(UCl_3) \sim 10^{-3}. \quad (3)$$

Литературные данные по $\gamma(UCl_4)$ в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$ собраны в табл. 2.

Таблица 3. Исходные данные для моделирования окисления UCl_3 хлоридом свинца в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$

Вещество	Количество вещества, кмоль	Коэффициент активности (γ)		
		773 К	873 К	973 К
LiCl	60	1	1	1
KCl	40	1	1	1
PbCl ₂	0–2.5	0.42	0.45	0.49 [5]
UCl ₃	1	$5.73 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-2}$	0.020 [17]
UCl ₄	–	$7.54 \cdot 10^{-5}$	$1.64 \cdot 10^{-4}$	$3.04 \cdot 10^{-4}$ [32]
Ag	1.8	1	1	1

Данные, приводимые в статьях [20, 21] $\gamma(UCl_3) = 0.00139$ и $\gamma(UCl_4) = 0.0148$ (оба 773 К), не рассматривали, т.к. они не удовлетворяют неравенству (3).

Для проведения моделирования были выбраны значения коэффициентов активности UCl_4 , рассчитанные нами по данным [32]. Они удовлетворяют неравенству (3) и практически совпадают с данными Chiotti [31].

РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ $(LiCl-KCl)_{эвт} + 1$ мол. % UCl_3 ПРИ ЕЕ ТИТРОВАНИИ ХЛОРИДОМ СВИНЦА

Исходные данные

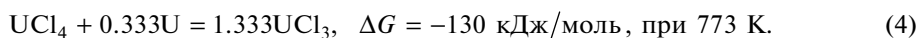
Расчет равновесных составов был выполнен с использованием программного комплекса HSC-9.9 [35]. Исходные данные для моделирования собраны в табл. 3.

Результаты моделирования

На рис. 3–5 показан равновесный состав смеси $(LiCl-KCl)_{эвт} + 1$ мол. % UCl_3 при ее титровании хлоридом свинца при 773, 873 и 973°С соответственно. При всех температурах по мере добавления $PbCl_2$ доля UCl_4 возрастает, а доля UCl_3 , соответственно, уменьшается. Хлорид свинца расходуется на окисление UCl_3 лишь частично, то есть реакция (2) протекает не полностью. Большая часть $PbCl_2$ накапливается в расплаве. Прореагировавшая часть $PbCl_2$ дает пропорциональное количество металлического свинца. При рассматриваемых температурах свинец жидкий ($T_m(Pb) = 600$ К). В системе накапливается жидкая металлическая фаза, которая не смешивается с солевым расплавом. После добавления стехиометрического (по реакции (2)) количества $PbCl_2$ при 773 К окисляется около 7% UCl_3 , при 873 К – 14%, при 973 К – 14%. При трехкратном избытке $PbCl_2$ результат аналогичный.

РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ $(LiCl-KCl)_{эвт} + 1$ мол. % UCl_4 ПРИ ТИТРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ УРАНОМ

Было также проведено моделирование обратного процесса. В расплавленную эвтектику $LiCl-KCl$, содержащую 1 мол. % UCl_4 , добавляли порциями металлический уран. Фактически это то же самое, как если бы в этот расплав опустили стержень из металлического урана. Протекает реакция:



В этой реакции изменение энергии Гиббса рассчитано без учета влияния среды, т.е. коэффициенты активности всех веществ принимались равными единице. Для уточне-

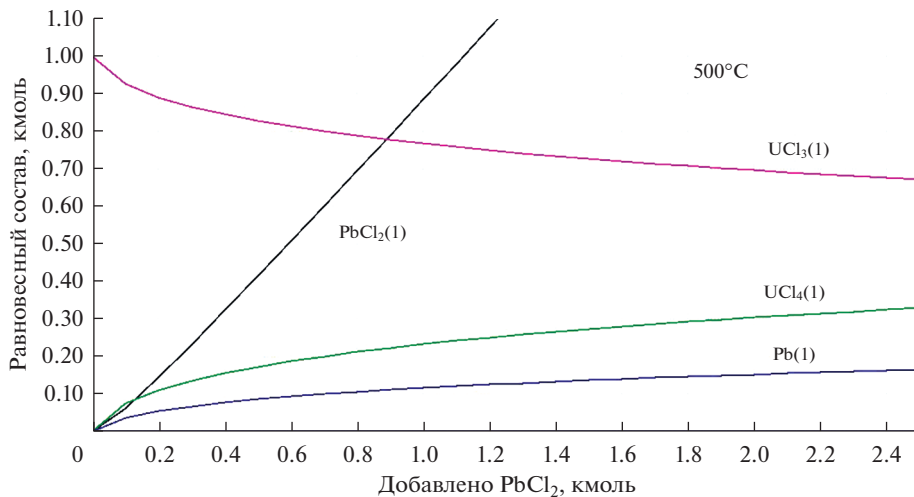


Рис. 3. Равновесный состав смеси $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ при ее титровании хлоридом свинца при 773 К.

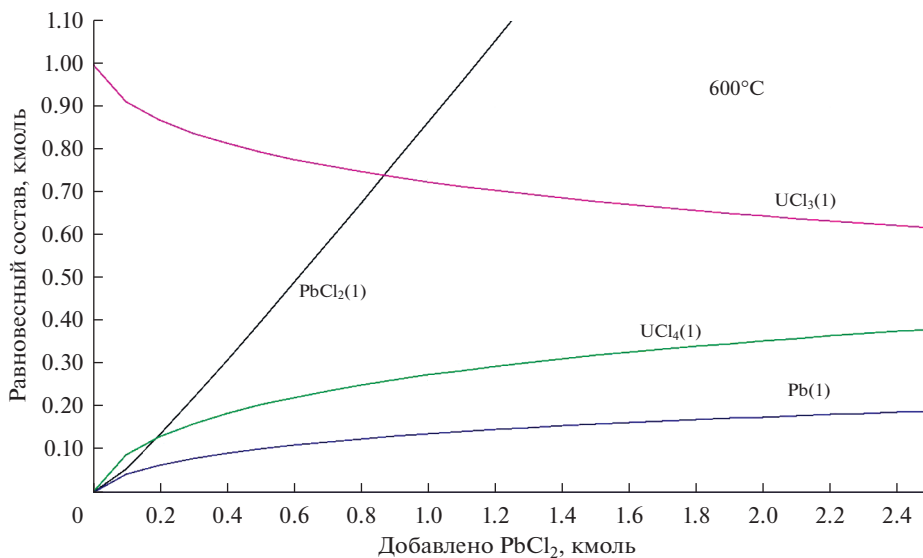


Рис. 4. Равновесный состав смеси $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ при ее титровании хлоридом свинца при 873 К.

ния результатов было выполнено термодинамическое моделирование равновесного состава расплава $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_4$ при его титровании металлическим ураном. Использовали коэффициенты активности UCl_3 и UCl_4 приведенные в табл. 3. На рис. 7 показан результат моделирования при 773 К. При 873 и 973 К получается совершенно аналогичная картина. Восстановление UCl_4 до UCl_3 происходит строго

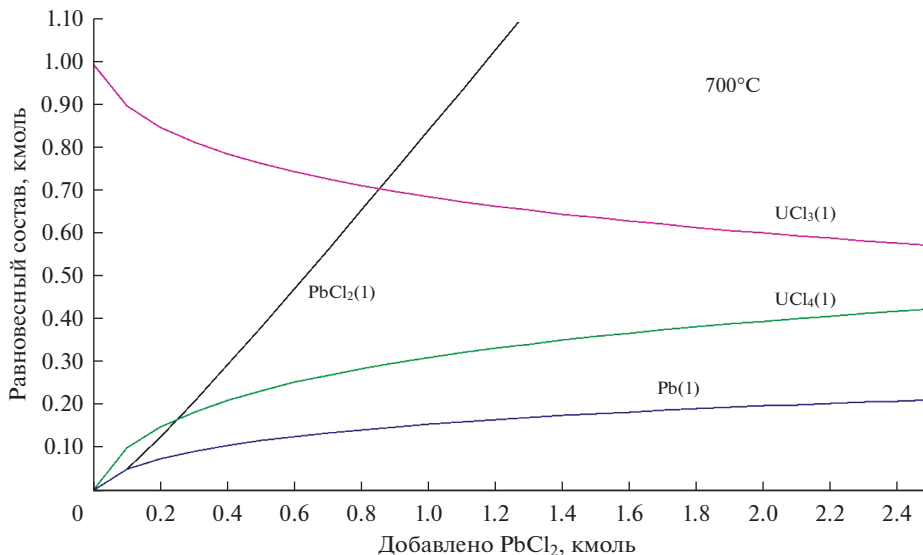


Рис. 5. Равновесный состав смеси $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ при ее титровании хлоридом свинца при 973 К.

пропорционально количеству добавленного урана, согласно уравнению (4). Избытка урана не требуется.

ОБСУЖДЕНИЕ

Причиной неполного окисления UCl_3 по реакции (2) является образующийся в ходе этой реакции восстановитель – металлический свинец. Реакция идет до выравнивания потенциалов:

$$E_{\text{U(IV)/U(III)}} = E_{\text{Pb(II)/Pb}} \quad (5)$$

При добавлении хлорида свинца в расплав $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} + 1 \text{ мол. \% } \text{UCl}_3$ выделяется свинец, то есть появляется фаза металлического свинца. Потенциал такой системы определяется парой Pb^{2+}/Pb , в соответствии с выражением (6):

$$E = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* + \frac{RT}{2F} \ln [\text{PbCl}_2], \quad (6)$$

где $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^*$ – условный стандартный потенциал свинца; $[\text{PbCl}_2]$ – концентрация хлорида свинца, мол. доли.

Этот потенциал определяет отношение концентраций $\text{U(IV)}/\text{U(III)}$ в соответствии с выражением (7):

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* + \frac{RT}{2F} \ln [\text{PbCl}_2] = E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{UCl}_4]}{[\text{UCl}_3]}. \quad (7)$$

Чем больше концентрация PbCl_2 , тем больше доля UCl_4 .

Разница между потенциалами $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^*$ и $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^*$ невелика. Так при 773 К $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* = -1.300 \text{ В}$, а $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^* = -1.507 \text{ В}$. При 973 К $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* = -1.187 \text{ В}$ [5], а $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^* = -1.465 \text{ В}$ [36]. Разница составляет 0.207 В при 773 К и 0.278 В при 973 К. Поэтому PbCl_2 является

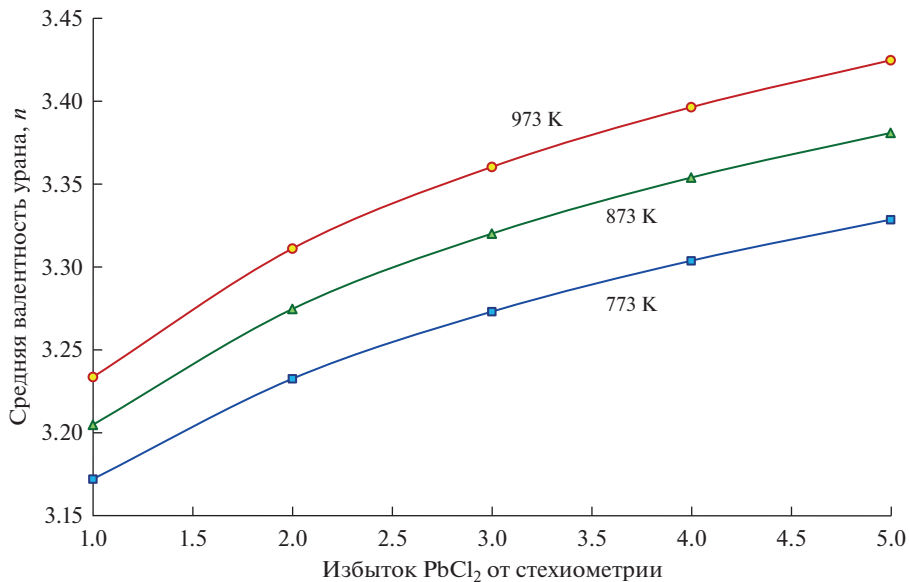


Рис. 6. Средняя валентность урана в зависимости от избытка $PbCl_2$ и температуры по данным термодинамического моделирования. Избыток $PbCl_2$ — это отношение количества добавленного $PbCl_2$ к стехиометрическому количеству по уравнению (2).

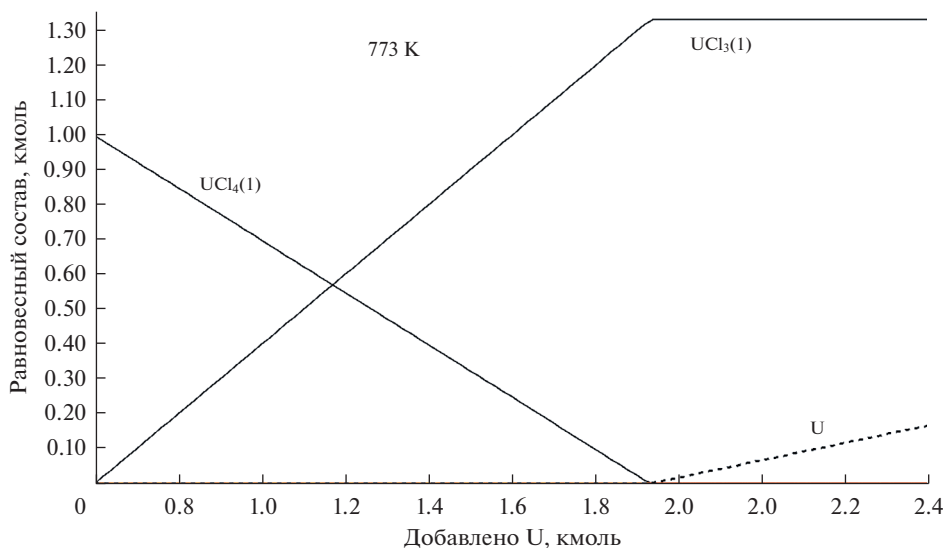


Рис. 7. Равновесный состав смеси $(LiCl-KCl)_{эвт} + 1 \text{ мол. \% } UCl_4$ при ее контакте с металлическим ураном при 773 К.

слабым окислителем для UCl_3 . Разница потенциалов увеличивается с ростом температуры и соответственно увеличивается доля четырехвалентного урана.

Формально, причина более глубокого протекания реакции окисления при более высокой температуре связана с разной температурной зависимостью потенциалов трех- и четырехвалентного урана.

Повышение температуры приводит к диссоциации комплексов. Ион-комплексобразователь, U^{3+} или U^{4+} , становится более свободным, его коэффициент активности увеличивается. Однако более прочные комплексы четырехвалентного урана диссоциируют в меньшей степени, чем менее прочные комплексы трехвалентного урана. В результате коэффициент активности UCl_3 снижается более существенно, чем коэффициент активности UCl_4 , что приводит к сдвигу равновесия реакции (2) вправо.

В реакции (4) потенциалы окислителя и восстановителя равны $E_{U^{4+}/U^{3+}}^* = -1.507$ В и $E_{U^{3+}/U}^* = -2.514$ В при 773 К и $E_{U^{4+}/U^{3+}}^* = -1.465$ В [36] и $E_{U^{3+}/U}^* = -2.406$ В при 973 К [36]. Разница составляет 1.007 В при 773 К и 0.941 В при 973 К. При столь большой разнице потенциалов окислителя и восстановителя, реакция (4) протекает нацело. Тот факт, что разница уменьшается с температурой ничего не меняет, т.к. она остается значительной.

С термодинамической точки зрения, изменение энергии Гиббса при протекании реакции (4) $\Delta G \sim -130$ кДж/моль вполне достаточно для протекания реакции нацело.

ВЫВОДЫ

Проведено термодинамическое моделирование реакции окисления трихлорида урана в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$ хлоридом свинца. Установлено, что хлорид свинца частично окисляет UCl_3 до UCl_4 . Глубина протекания зависит от избытка $PbCl_2$ и температуры.

Хлорид свинца является слабым окислителем для UCl_3 . При 773 К при добавлении стехиометрического количества $PbCl_2$ окисляется до UCl_4 лишь 7% от исходного количества UCl_3 . С повышением температуры степень окисления увеличивается и при 973 К достигает ~12%. Избыток окислителя также увеличивает долю UCl_4 . Так, при пятикратном (от стехиометрии) избытке $PbCl_2$ доля UCl_4 достигает ~42% (973 К).

Термодинамическое моделирование восстановления тетрахлорида урана при помощи металлического урана показало, что реакция протекает нацело, в соответствии с уравнением реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potapov A., Karimov K., Mazannikov M., Shishkin V., Zaykov Y. Opening of nitride spent nuclear fuel // TECHNOGEN-2019. IV Congress "Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations". 2020. P. 7.
2. Zaykov Yu.P., Mochalov Yu.S., Khokhlov V.A., Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Kovrov V.A., Gerasimenko M.N., Zhidkov A.S., Terent'ev S.G. Pyrochemical recycling of the nitride SNF of fast neutron reactors in molten salts as a part of the short-circuited nuclear fuel cycle. Fast reactors and related fuel cycles: next generation nuclear systems for sustainable development // FR17 Proceedings of an International Conference. Yekaterinburg. 2017. P. 4.
3. Galashev A.Y. Processing of fast neutron reactor fuel by electrorefining: Thematic overview // Int. J. Energy Res. 2021. 45. P. 11459–11478.
4. Iizuka M., Moriyama H. Analyses of anodic behavior of metallic fast reactor fuel using a multidiffusion layer model // J. Nucl. Sci. Techn. 2010. 47. № 12. P. 1140–1154.

5. 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. **215**. P. 589–601.
6. Hoover R.O., Shaltry M.R., Martin S., Sridharan K., Phongikaroon S. Electrochemical studies and analysis of 1–10 wt. % UCl₃ concentrations in molten LiCl–KCl eutectic // *J. Nucl. Mat.* 2014. **452**. № 1–3. P. 389–396.
7. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
8. Смирнов М.В., Кудяков В.Я. Термодинамическая активность тетраоксида циркония, растворенного в расплавах хлоридов щелочных металлов, магния и стронция // *Труды Института электрохимии*. 1970. № 14. С. 32–37.
9. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta crystallogr.* 1976. **A32**. № 5. P. 751–767.
10. Laintinen H.A., Liu C.H. An electromotive force series in molten lithium chloride-potassium chloride eutectic // *J. American Chemical Society*. 1957. **80**. № 5. P. 1015–1020.
11. Takahashi M. On the chemical properties of the fused PbCl₂(l) – [LiCl–KCl(s)](l) system and the single electrode potential of Pb(l)/PbCl₂(l) electrode (1. 400 ~ 600°C) // *J. Electrochemical Society of Japan*. 1957. **25**. № 9. P. 481–486.
12. Hino M., Kelly M.G., Toguri J.M. Activities of lead chloride in molten PbCl₂–KCl–NaCl and PbCl₂–KCl–LiCl ternary systems // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1990. **29**. № 3. P. 177–184.
13. Skeaff J.M., Bale C.W., Pelton A.D., Thompson W.T. Selection of ternary fused chlorides for the electrowinning of lead and zinc based on calculated thermodynamic properties // *CANMET Rep.* 1979.
14. Inman D., Hills G.J., Young L., Bockris J.O'M. Electrode reactions in molten salts: The uranium + uranium trichloride system // *Trans. Faraday Soc.* 1959. **55**. P. 1904–1914.
15. Zhou W., Zhang J. Direct calculation of concentration-dependent activity coefficient of UCl₃ in molten LiCl–KCl // *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**. P. E199–E204.
16. Shirai O., Uozumi K., Iwai T., Arai Y. Electrode reaction of the U³⁺/U couple at liquid Cd and Bi electrodes in LiCl–KCl eutectic melt // *Analyt. Sci.* 2001. **17**. P. 1959–1962.
17. Yoon D., Phongikaroon S. Measurement and analysis of exchange current density for U/U³⁺ reaction in LiCl–KCl eutectic salt via various electrochemical techniques // *Electrochimica Acta*. 2017. **227**. P. 170–179.
18. Koyama T., Johnson T.R., Fischer D.F. Distribution of actinides in molten chloride salt/cadmium metal systems // *J. Alloys and Compounds*. 1992. **189**. P. 37–44.
19. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T., Sato N., Fujii T., Yamana H. Thermodynamic properties of trivalent lanthanide and actinide ions in molten mixtures of LiCl and KCl // *J. Nuclear Materials*. 2012. **424**. P. 17–22.
20. 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. Nuclear Materials*. 2005. **344**. P. 173–179.
21. Masset P., Bottomley D., Konings R., Malmbeck R., Rodrigues A., Serp J., Glatz J.P. Electrochemistry of uranium in molten LiCl–KCl eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. № 6. P. A1109–A1115.
22. Roy J.L., Grantham L.F., Grimmet D.L., Fusselman S.P., Krueger C.L., Storvick T.S., Inoue T., Sakamura Y., Takahashi N. Thermodynamic properties of U, Np, Pu, and Am in molten LiCl–KCl eutectic and liquid cadmium // *J. Electrochem. Soc.* 1996. **143**. № 8. 2487.
23. Gruen D.M., Osteryoung R.A. Measurement of the uranium–uranium(III) potential in LiCl–KCl eutectic // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1960. **79**. P. 897–907.
24. Martinot L. Some thermodynamic properties of dilute of actinide chlorides in (Li–K)Cl and in (Na–K)Cl eutectics // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. **37**. P. 2525–2528.
25. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for determination of uranium and rare-earth metal separation coefficients in molten salts // *Electrochim. Acta*. 2006. **51**. P. 2463–2470.
26. Inman D., Bockris J.O'M. The reversible electrode potential of the system U/UCl₃ in molten chloride solvents // *Canadian J. Chem.* 1961. **39**. № 5. P. 1161–1163.
27. Kiszka A., Trzebiatowski W. Thermodynamic properties of uranium(III) chloride in diluted solutions of the melted eutectic mixture LiCl–KCl // *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Phys. Chem.* 1962. **10**. P. 387–393.

28. Kiszka A. Thermodynamic properties of uranium(IV) chloride in diluted fused eutectic LiCl–KCl solutions // Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Phys. Chem. 1964. **12**. № 3. P. 177–182.
29. Knacke O., Krahe J., Muller F. Anodic polarization of UCl_3 in the melt LiCl–KCl // Phys. Chem. Neue Folge. 1966. **50**. P. 91–104.
30. Смирнов М.В., Алексеев В.Н., Комаров В.Е. Равновесные потенциалы урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов // ВИНТИ. 1970. № 2011-70Деп.
31. Chiotti P., Jha M. C., Tschetter M.J. Reaction of thorium and ThCl_4 with UO_2 and $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ in fused chloride salts // J. Less-Common Metals. 1975. **42**. P. 141–161.
32. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Комаров В.Е., Салюлев А.Б. Равновесный электродный $\text{U(IV)}-\text{U}$ и окислительно-восстановительный $\text{U(IV)}-\text{U(III)}$ потенциалы в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов // Электрохимия. 1979. **15**. № 2. С. 269–272.
33. Xu M., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K., Yu J., Liu J., Chen R., Zhang H., Zhang M., Wang J. Thermodynamics, solubility and the separation of uranium from cerium in molten $\text{In}/3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ system // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. P. 136506.
34. Xu H., Zhang W., Wang C., Yang M., Yan T., Yan Y., Zhang M. Molten salt/liquid metal extraction: Electrochemical behaviors and thermodynamics properties of La, Pr, U and separation factors of La/U and Pr/U couples in liquid gallium cathode // Applied Radiation and Isotopes. 2022. **182**. P. 110149.
35. Roine A. HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori. 2018. URL: www.outotec.com/HSC.
36. 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. **152**. № 4. P. C203–C212.

THERMODYNAMIC SIMULATION OF UCl_3 OXIDATION WITH LEAD CHLORIDE AND UCl_4 REDUCTION WITH METALLIC URANIUM IN A MOLTEN LiCl–KCl EUTECTIC

A. M. Potapov¹, V. A. Kesikopoulos¹, A. E. Dedyukhin¹, Yu. P. Zaikov¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The equilibrium composition of the $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut}} + 1 \text{ mol } \% \text{UCl}_3$ system during its titration with lead chloride at the temperatures of 773, 873 and 973 K was calculated by thermodynamic modeling methods. The calculations were carried out taking into account the activity coefficients of lead and uranium chlorides in the molten LiCl–KCl eutectic. At 773 K, the activity coefficients have the values of $\gamma(\text{PbCl}_2) = 0.42$; $\gamma(\text{UCl}_3) = 5.73 \cdot 10^{-3}$ and $\gamma(\text{UCl}_4) = 7.54 \cdot 10^{-5}$ were used. As the temperature rises, the activity coefficients increase. Thus, at 973 K the activity coefficients reach the following values $\gamma(\text{PbCl}_2) = 0.49$; $\gamma(\text{UCl}_3) = 0.020$ and $\gamma(\text{UCl}_4) = 3.04 \cdot 10^{-4}$. It was found that in the LiCl–KCl melt, lead chloride only partially oxidizes UCl_3 to UCl_4 . This is due to the fact that the difference between the formal standard potentials of $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^*$ and $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^*$ is merely 0.2 V. Therefore, in this case PbCl_2 is a weak oxidizing agent in this case. The difference between $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^*$ and $E_{\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}}^*$ potentials increases with increasing temperature. Therefore, in this case UCl_4 equilibrium fraction increases as the temperature increases and the concentration of PbCl_2 is in excess. For example, at 773 K and a threefold excess of PbCl_2 against the stoichiometry, the average uranium valence is $n = 3.27$. And at 973 K and the same excess of PbCl_2 , the average valence of uranium increases to $n = 3.36$. In addition, the process of UCl_4 reduction to UCl_3 by metallic uranium in the molten LiCl–KCl eutectic was modeled taking into account the activity coefficients of the components. In the considered temperature interval of 773–973 K, the reduction has no thermodynamic difficulties and proceeds completely. The HSC-9.9 software package was used for thermodynamic calculations.

Keywords: thermodynamic modeling, uranium, uranium chlorides, lead chloride, “soft” chlorination

REFERENCES

1. Potapov A., Karimov K., Mazannikov M., Shishkin V., Zaykov Y. Opening of nitride spent nuclear fuel // TECHNOGEN-2019. IV Congress "Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations". 2020. P. 7.
2. Zaykov Yu.P., Mochalov Yu.S., Khokhlov V.A., Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Kovrov V.A., Gerasimenko M.N., Zhidkov A.S., Terent'ev S.G. Pyrochemical recycling of the nitride SNF of fast neutron reactors in molten salts as a part of the short-circuited nuclear fuel cycle. Fast reactors and related fuel cycles: next generation nuclear systems for sustainable development // FR17 Proceedings of an International Conference. Yekaterinburg. 2017. P. 4.
3. Galashev A.Y. Processing of fast neutron reactor fuel by electrorefining: Thematic overview // Int. J. Energy Res. 2021. **45**. P. 11459–11478.
4. Iizuka M., Moriyama H. Analyses of anodic behavior of metallic fast reactor fuel using a multidiffusion layer model // J. Nucl. Sci. Techn. 2010. **47**. № 12. P. 1140–1154.
5. 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. **215**. P. 589–601.
6. Hoover R.O., Shaltry M.R., Martin S., Sridharan K., Phongikaroon S. Electrochemical studies and analysis of 1–10 wt. % UCl_3 concentrations in molten LiCl–KCl eutectic // J. Nucl. Mat. 2014. **452**. № 1–3. P. 389–396.
7. Smirnov M.V. Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
8. Smirnov M.V., Kudryakov V.Ya. Termodinamicheskaya aktivnost' tetrakhlorida tsirkoniya, rastvorenogo v rasplavakh khloridov shchelochnykh metallov, magniya i strontsiya [Thermodynamic activity of zirconium tetrachloride dissolved in melts of chlorides of alkali metals, magnesium and strontium] // Trudy Instituta elektrokhemii. 1970. № 14. P. 32–37. [In Russian].
9. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta crystallogr. 1976. **A32**. № 5. P. 751–767.
10. Laintinen H.A., Liu C.H. An electromotive force series in molten lithium chloride-potassium chloride eutectic // J. American Chemical Society. 1957. **80**. № 5. P. 1015–1020.
11. Takahashi M. On the chemical properties of the fused $PbCl_2(l) - [LiCl-KCl(s)](l)$ system and the single electrode potential of $Pb(l)/PbCl_2(l)$ electrode (1.400 ~ 600°C) // J. Electrochemical Society of Japan. 1957. **25**. № 9. C. 481–486.
12. Hino M., Kelly M.G., Toguri J.M. Activities of lead chloride in molten $PbCl_2-KCl-NaCl$ and $PbCl_2-KCl-LiCl$ ternary systems // Canadian Metallurgical Quarterly. 1990. **29**. № 3. P. 177–184.
13. Skeaff J.M., Bale C.W., Pelton A.D., Thompson W.T. Selection of ternary fused chlorides for the electrowinning of lead and zinc based on calculated thermodynamic properties // CANMET Rep. 1979.
14. Inman D., Hills G.J., Young L., Bockris J.O'M. Electrode reactions in molten salts: The uranium + uranium trichloride system // Trans. Faraday Soc. 1959. **55**. P. 1904–1914.
15. Zhou W., Zhang J. Direct calculation of concentration-dependent activity coefficient of UCl_3 in molten LiCl–KCl // J. Electrochem. Soc. 2015. **162**. P. E199–E204.
16. Shirai O., Uozumi K., Iwai T., Arai Y. Electrode reaction of the U^{3+}/U couple at liquid Cd and Bi electrodes in LiCl–KCl eutectic melt // Analyt. Sci. 2001. **17**. P. 1959–1962.
17. Yoon D., Phongikaroon S. Measurement and analysis of exchange current density for U/U^{3+} reaction in LiCl–KCl eutectic salt via various electrochemical techniques // Electrochimica Acta. 2017. **227**. P. 170–179.
18. Koyama T., Johnson T.R., Fischer D.F. Distribution of actinides in molten chloride salt/cadmium metal systems // J. Alloys and Compounds. 1992. **189**. P. 37–44.
19. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T., Sato N., Fujii T., Yamana H. Thermodynamic properties of trivalent lanthanide and actinide ions in molten mixtures of LiCl and KCl // J. Nuclear Materials. 2012. **424**. P. 17–22.
20. 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. Nuclear Materials. 2005. **344**. P. 173–179.
21. Masset P., Bottomley D., Konings R., Malmbeck R., Rodrigues A., Serp J., Glatz J.P. Electrochemistry of uranium in molten LiCl–KCl eutectic // J. Electrochem. Soc. 2005. **152**. № 6. P. A1109–A1115.

22. Roy J.L., Grantham L.F., Grimmet D.L., Fusselman S.P., Krueger C.L., Storvick T.S., Inoue T., Sakamura Y., Takahashi N. Thermodynamic properties of U, Np, Pu, and Am in molten LiCl–KCl eutectic and liquid cadmium // *J. Electrochem. Soc.* 1996. **143**. № 8. 2487.
23. Gruen D.M., Osteryoung R.A. Measurement of the uranium–uranium(III) potential in LiCl–KCl eutectic // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1960. **79**. P. 897–907.
24. Martinot L. Some thermodynamic properties of dilute of actinide chlorides in (Li–K)Cl and in (Na–K)Cl eutectics // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. **37**. P. 2525–2528.
25. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for determination of uranium and rare-earth metal separation coefficients in molten salts // *Electrochim. Acta.* 2006. **51**. P. 2463–2470.
26. Inman D., Bockris J.O'M. The reversible electrode potential of the system U/UCl₃ in molten chloride solvents // *Canadian J. Chem.* 1961. **39**. № 5. P. 1161–1163.
27. Kiszka A., Trzebiatowski W. Thermodynamic properties of uranium(III) chloride in diluted solutions of the melted eutectic mixture LiCl–KCl // *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Phys. Chem.* 1962. **10**. P. 387–393.
28. Kiszka A. Thermodynamic properties of uranium(IV) chloride in diluted fused eutectic LiCl–KCl solutions // *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Phys. Chem.* 1964. **12**. № 3. P. 177–182.
29. Knacke O., Krahe J., Muller F. Anodic polarization of UCl₃ in the melt LiCl–KCl // *Phys. Chem. Neue Folge.* 1966. **50**. P. 91–104.
30. Smirnov M.V., Alekseev V.N., Komarov V.E. Ravnovesnyye potentsialy urana v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov [Equilibrium potentials of uranium in molten alkali metal chlorides] // *VINITI.* 1970. № 2011-70Dep. [In Russian].
31. Chiotti P., Jha M. C., Tschetter M.J. Reaction of thorium and ThCl₄ with UO₂ and (Th, U)O₂ in fused chloride salts // *J. Less-Common Metals.* 1975. **42**. P. 141–161.
32. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Komarov B.E., Salyulev A.B. Ravnovesnyy elektrodnyy U(IV)–U i okislitel'no-vostanovitel'nyy U(IV)–U(III) potentsialy v srede rasplavlennykh khloridov shchelochnykh metallov [Equilibrium electrode U(IV)–U and redox U(IV)–U(III) potentials in the medium of molten alkali metal chlorides] // *Elektrokhimiya.* 1979. **15**. № 2. P. 269–272. [In Russian].
33. Xu M., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K., Yu J., Liu J., Chen R., Zhang H., Zhang M., Wang J. Thermodynamics, solubility and the separation of uranium from cerium in molten In/3LiCl–2KCl system // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. P. 136506.
34. Xu H., Zhang W., Wang C., Yang M., Yan T., Yan Y., Zhang M. Molten salt/liquid metal extraction: Electrochemical behaviors and thermodynamics properties of La, Pr, U and separation factors of La/U and Pr/U couples in liquid gallium cathode // *Applied Radiation and Isotopes.* 2022. **182**. P. 110149.
35. Roine A. HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori. 2018. URL: www.outotec.com/HSC.
36. 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. **152**. № 4. P. C203–C212.