

ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (V) В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Д.Е. Александров, В.А. Волкович, Б.Д. Васин, Д.С. Мальцев
*ФГАОУВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург*



Уранилсодержащие хлоридные расплавы могут быть использованы для производства свежего и переработки облученного оксидного ядерного топлива пирохимическими методами. Промежуточными продуктами восстановления ионов UO_2^{2+} являются соединения U(V). Рассмотрены возможные реакции, приводящие к образованию в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов ионов урана (V). Представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия молибдена с уранилсодержащими расплавами на основе LiCl, NaCl-KCl, 3LiCl-2KCl и NaCl-2CsCl при 550–850°C. Показано, что реакция ведет к образованию ионов $UO_2Cl_4^{3-}$ и твердого диоксида урана, соотношение которых определяется температурой и катионным составом расплава.

Ключевые слова: хлоридные расплавы, уран, облученное ядерное топливо, неводные методы переработки

Key words: chloride melts, uranium, irradiated nuclear fuel, non-aqueous reprocessing.

В настоящее время промышленная переработка облученного ядерного топлива (ЯТ) осуществляется с помощью жидкостной экстракции. Среди разрабатываемых альтернативных неводных методов важное место занимают пирозлектрохимические процессы, в которых в качестве рабочих сред используются хлоридные расплавы. Очевидно, что для оптимизации технологических операций, связанных с переработкой или получением оксидного уранового ЯТ, необходима детальная информация о поведении и ионно-координационном состоянии целевых компонентов (и прежде всего урана) в солевых расплавах, а также об окислительно-восстановительных (включая электродные) процессах с одновременным участием урана, продуктов деления и элементов конструкционных материалов.

Уран в хлоридных расплавах может присутствовать в виде растворимых соединений, содержащих металл в степенях окисления от +3 до +6 – UCl_6^{3-} , UCl_6^{2-} , $UO_2Cl_4^{3-}$ и $UO_2Cl_4^{2-}$. Соединения пятивалентного урана изучены менее других, и при рассмотрении процессов, протекающих в урансодержащих хлоридных расплавах, данной ионной формы урана зачастую пренебрегают. Детальное исследование подобных систем, однако, показывает, что во многих случаях ионы U(V) образуются в ходе окислительно-восстановительных реакций с участием U(IV) или U(VI). Так, ионы урана (V) являются промежуточными соединениями при катодном вос-

становлении хлорида уранила [1], а также при восстановлении ионов уранила водородом [2] в хлоридных расплавах. Термическое разложение хлорида уранила также приводит к образованию в расплаве ионов урана (V) [3–6]. В определенных условиях ионы пентавалентного урана образуются в расплавах при взаимодействии диоксида урана с хлористым водородом [7] и при окислении ионов U(IV) кислородом.

Очевидно, что в расплавах, содержащих помимо ионов урана соединения других элементов, возможно протекание реакций, также приводящих к образованию урана (V). Однако данный вопрос в литературе освещен слабо. Влияние некоторых примесных элементов на процесс катодного осаждения диоксида урана рассматривалось в [8, 9]. При электролитическом выделении UO_2 из расплавов, содержащих ионы Zr(IV), происходит загрязнение катодного продукта диоксидом циркония, а в присутствии ионов Nb(V) образуется твердый раствор UO_2-NbO_2 . При выдержке таблетки из диоксида урана в расплаве, содержащем ионы Zr(IV) или Nb(V), образуются соответственно диоксид циркония или пентаоксид ниобия в результате обменных процессов [8]. При электролизе расплавов, содержащих ионы UO_2^{2+} и Ru^{3+} , Rh^{3+} или Pd^{2+} , происходит выделение диоксида урана и соответствующего платинового металла [9]. В присутствии в расплаве кислородсодержащих ионов молибдена MoO_4^{2-} происходит осаждение UO_2 и MoO_2 в виде самостоятельных фаз. Взаимодействие ионов уранила с молибденом и платиной в расплаве NaCl-KCl отмечено в [10], однако механизмы процессов исследованы не были. Взаимодействие уранил-ионов с рядом элементов, имитирующих продукты деления (Te, Pd, Ag, Nb, Zr), а также ионами ниобия и циркония в расплавах на основе NaCl-2CsCl, NaCl-KCl и 3LiCl-2KCl при 550–850°C было подробно рассмотрено в [11]. В зависимости от природы восстановителя в расплаве возможно образование комплексных ионов $UO_2Cl_4^{3-}$, UCl_6^{2-} и UCl_6^{3-} и диоксида урана.

По своим электрохимическим свойствам в расплавленных хлоридах щелочных металлов молибден занимает промежуточное положение между электроположительными и электроотрицательными продуктами деления. При выгорании 40 ГВт-сут/т У ЯТ содержит более 4 кг молибдена на тонну урана. В облученном оксидном топливе молибден может присутствовать в виде металла (в сплавах с электроположительными продуктами деления), диоксида, триоксида и молибdates щелочных и щелочноземельных металлов. С другой стороны, металлический молибден является важным конструкционным материалом, используемым при работе с хлоридными расплавами. Очевидно, что присутствие молибдена в контакте с технологическими расплавами может оказывать влияние на ионно-координационное состояние компонентов расплава, включая уран. В открытой литературе отсутствуют данные о взаимодействии молибдена с хлоридными расплавами, содержащими ионы уранила.

В настоящей работе было изучено взаимодействие металлического молибдена с уранилсодержащими расплавами на основе LiCl, эквимольной смеси NaCl-KCl и эвтектических смесей 3LiCl-2KCl и NaCl-2CsCl в интервале температур от 550 до 850°C. В качестве основного метода исследования протекающих процессов была использована высокотемпературная электронная спектроскопия поглощения, позволяющая непосредственно отслеживать изменение концентраций различных ионов в расплаве, а также судить об ионно-координационном состоянии интересующих элементов. Экспериментальная установка, конструкции ячеек и методики выполнения спектроскопических измерений и подготовки солей описаны в [12–13].

Исходный уранилсодержащий хлоридный расплав готовили растворением навески концентрированного хлоридного плава, содержащего хлорид уранила(VI)

в выбранной соли-растворителе. Затем в расплав погружали молибденовую проволоку (диаметром 2 мм) и за протеканием реакции следили по изменению электронных спектров поглощения (ЭСП) расплава, а также по изменению величин электродных потенциалов молибденового и стеклоглеродного электродов. Величины электродных потенциалов измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl 1 мол.% в NaCl-2CsCl). В исследуемых расплавах определяли исходную и конечную концентрации урана и конечную концентрацию молибдена, $[U]_{исх.}$, $[U]_{кон.}$ и $[Mo]_{кон.}$ соответственно. Величину средней степени окисления урана в расплаве ($n_{U^{cp.}}$) оценивали по результатам оксидиметрического титрования [14], при этом предполагали, что молибден в расплаве присутствовал в виде ионов Mo(III).

С целью определения влияния температуры на процесс взаимодействия молибдена с уранилсодержащими расплавами была выполнена серия экспериментов в электролитах на основе эвтектической смеси NaCl-2CsCl при 550, 650 и 750°C. В ходе реакции оптическая плотность расплава в видимой области спектра плавно возрастала, и в ЭСП проявлялись полосы, соответствующие поглощению комплексных хлоридных ионов урана(V) $UO_2Cl_4^{3-}$ (около 630 и 780 нм) и молибдена(III) $MoCl_6^{3-}$ (в области 610 и 670 нм). В качестве примера на рис. 1 представлено изменение ЭСП расплава при 650°C. Видно, что концентрации ионов Mo(III) и U(V) в электролите возрастают. Таким образом, в ходе данной реакции происходит окисление металлического молибдена и восстановление ионов уранила с образованием растворимых в расплаве соединений молибдена(III) и урана(V):

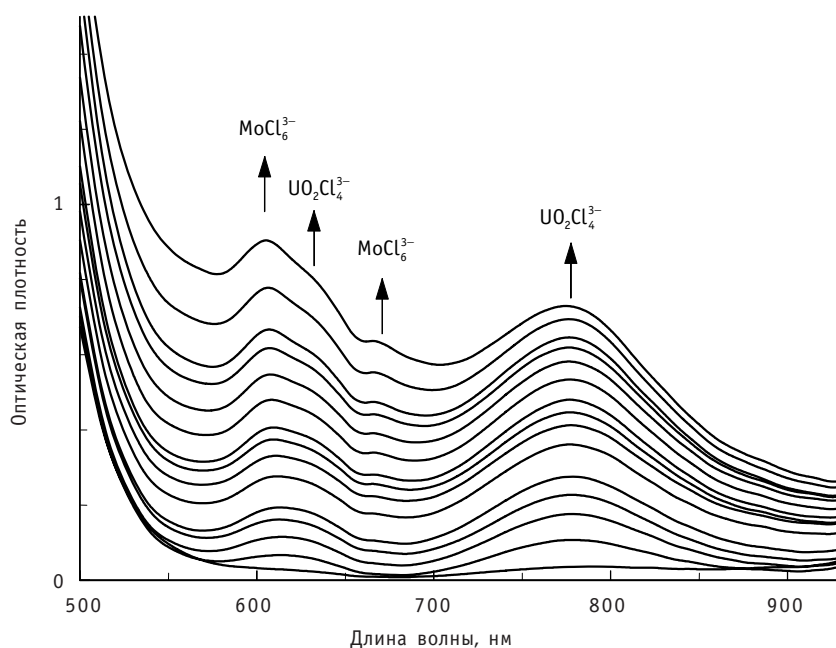
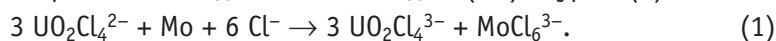


Рис. 1. ЭСП, зарегистрированные в ходе реакции металлического молибдена с UO_2Cl_2 в расплаве NaCl-2CsCl при 650°C. Начальная концентрация U – 0,85 масс.%. Общая продолжительность реакции 116 мин. Стрелками показано направление изменения спектральной картины

Реакция в расплаве NaCl-KCl при 750°C протекала аналогичным образом. Для дополнительного исследования возможного влияния катионного состава соли-растворителя на изучаемый процесс были проведены эксперименты в литийсодер-

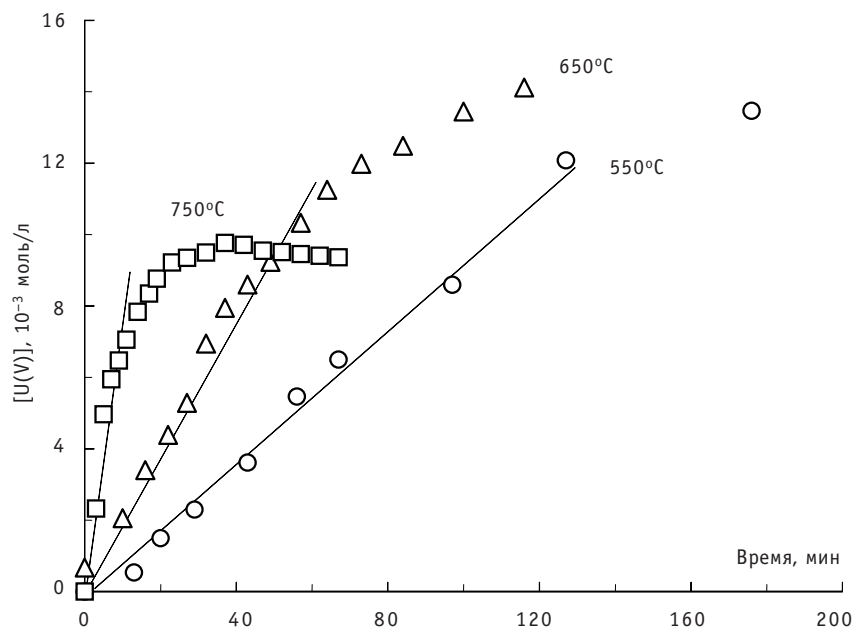


Рис. 2. Влияние температуры на концентрацию ионов U(V) в расплаве NaCl-2CsCl при восстановлении U(VI) молибденом (начальная концентрация U 0,8 – 0,9 масс.%)

жащих расплавах, 3LiCl-2KCl и LiCl, при 750°C. Характер взаимодействия молибдена с расплавом был несколько иным. Концентрация ионов урана(V) в расплаве быстро (2 мин в LiCl и 16 мин в 3LiCl-2KCl) достигала максимальной величины и затем начинала уменьшаться. Скорость изменения концентрации ионов урана(V) можно оценить из ЭСП, используя величины оптической плотности в области 780 нм, где ионы уранила(VI) и молибдена(III) не поглощают. Результаты, полученные в расплаве NaCl-2CsCl при различных температурах и в различных по катионному составу расплавах при 750°C, представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

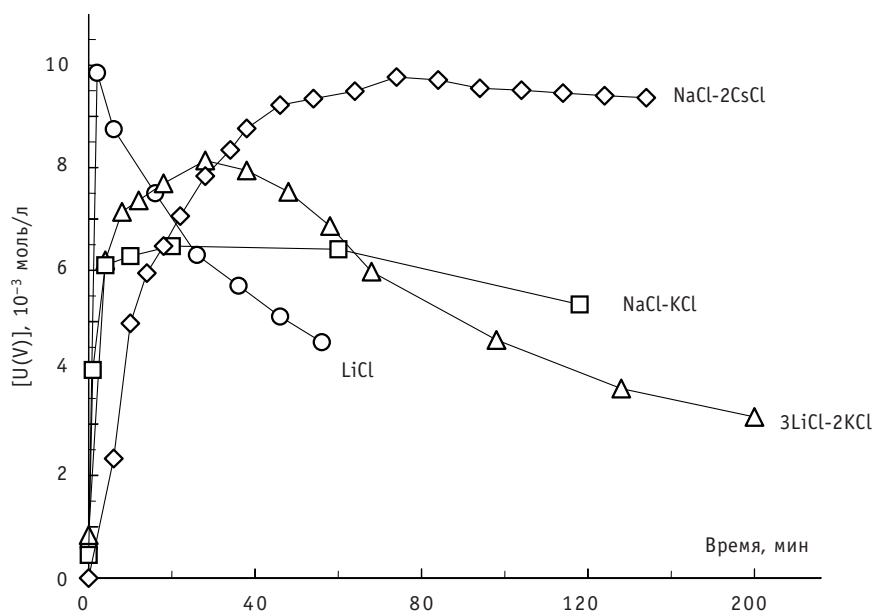


Рис. 3. Влияние катионного состава расплава на концентрацию ионов U(V) при восстановлении U(VI) молибденом при 750°C (начальная концентрация U 0,8 – 0,9 масс.%)

Из представленных результатов видно, что повышение температуры приводит к возрастанию скорости образования ионов урана(V) в расплаве (рис. 2). К этому же ведет и увеличение исходной концентрации ионов уранила(VI). После достижения некоторого максимального значения, концентрация ионов урана(V) в расплавах на основе NaCl-2CsCl стабилизировалась, в расплаве на основе NaCl-KCl она затем плавно уменьшалась (рис. 3). В расплавах 3LiCl-2KCl концентрация U(V) снижалась быстрее, чем в NaCl-KCl, и период времени, в течение которого концентрация $UO_2Cl_4^{3-}$ оставалась постоянной, был меньше. В расплаве LiCl концентрация ионов урана(V) быстро достигла максимального значения и затем немедленно начала снижаться (рис. 3). Это свидетельствует о том, что устойчивость комплексных ионов $UO_2Cl_4^{3-}$ уменьшается с увеличением поляризующей способности катионов щелочного металла, образующих вторую координационную сферу, т.е. при переходе от расплава NaCl-2CsCl к LiCl.

Во всех исследованных системах поверхность молибденовой проволоки, погруженной в расплав, по окончании эксперимента была покрыта слоем черных кубических кристаллов; пример внешнего вида осадка (фотография сделана с помощью оптического микроскопа до отмывки солевого электролита) представлен на рис. 4. Анализ отмытых кристаллов показал присутствие в них урана, молибден и другие металлы обнаружены не были. На основании габитуса кристаллов можно заключить, что они являются диоксидом урана (хотя нельзя полностью исключить возможность образования близкой по структуре кубической фазы U_4O_{9-y}). Диоксида молибдена в осадках обнаружено не было, что указывает на отсутствие в расплаве кислородсодержащих ионов молибдена. Ранее [9] было показано, что MoO_2 образуется из хлоридных расплавов, содержащих ионы MoO_2^{2+} , а при совместном электролитическом восстановлении ионов UO_2^{2+} и MoO_2^{2+} из расплава NaCl-2CsCl происходит осаждение не взаимодействующих друг с другом оксидов UO_2 и MoO_2 (последнего в виде характерных столбчатых кристаллов).

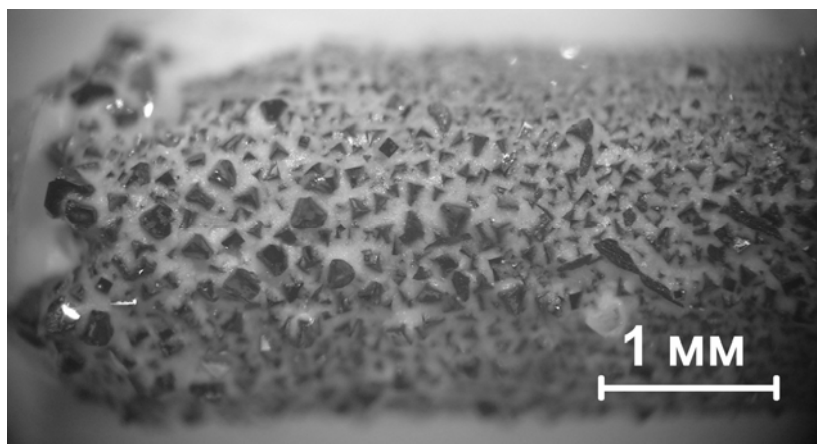
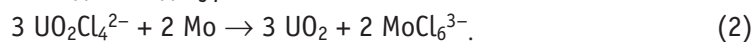


Рис. 4. Кристаллы диоксида урана, образовавшиеся на поверхности молибденовой проволоки в расплаве NaCl-2CsCl+ UO_2Cl_2 при 650°C (увеличение×14)

Полученные результаты показывают, что молибден способен восстанавливать хлоридные соединения уранила(VI) до растворимых в расплаве соединений урана(V), реакция (1), или диоксида урана:



С целью изучения поведения системы во времени и определения возможности достижения равновесного состояния было проведено измерение величин элект-

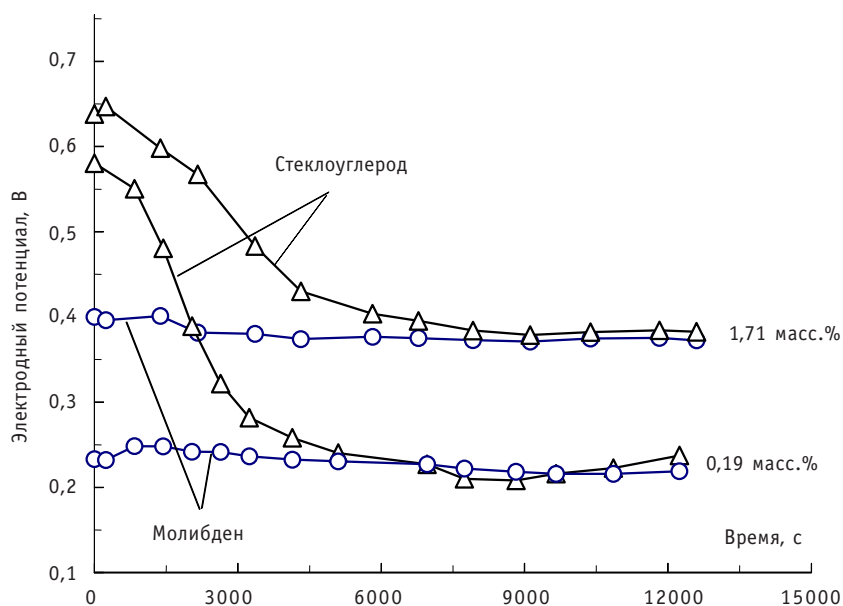


Рис. 5. Изменение величин электродных потенциалов (на молибдене и стеклоуглероде) при 550°C в расплаве $\text{NaCl-2CsCl+UO}_2\text{Cl}_2$ при различных исходных концентрациях урана (указаны для каждого графика) при контакте с металлическим Мо

родных потенциалов на рабочем молибденовом и на индикаторном стеклоуглеродном электродах, погруженных в расплав. В расплавах на основе NaCl-KCl и NaCl-2CsCl через 30–100 мин после введения молибдена, в зависимости от исходной концентрации урана и температуры, значения потенциалов обоих электродов становились одинаковыми и не изменялись во времени – свидетельство того, что система приходила к равновесию. Примеры зависимостей величин электродных потенциалов от времени представлены на рис. 5. В расплавах LiCl и 3LiCl-2KCl концентрация урана в расплаве и величины электродных потенциалов постоянно понижались, разница между значениями потенциалов на молибденовом и стеклоуглеродном электродах составляла 0,05–0,08 В (рис. 6). Это свидетельствует о том, что за время эксперимента процесс восстановления не завершился.

Результаты экспериментов по восстановлению соединений уранила(VI) металлическим молибденом в расплавах хлоридов щелочных металлов обобщены в табл. 1. Снижение исходной концентрации U(VI) в расплаве приводит к более высокой степени восстановления урана. Так в расплаве NaCl-2CsCl средняя степень окисления урана в конечном расплаве снизилась с 5,85 до 5,04 при уменьшении исходной концентрации урана от 1,71 до 0,19 масс.%, т.е. доля U(V) в расплаве возросла с 15 до 96%. В то же время доля урана, восстановленного до UO_2 , также возросла примерно от четверти до почти половины (от исходного количества загруженного урана). Повышение температуры при постоянной исходной концентрации U(VI) привело к аналогичным результатам. При повышении температуры от 550 до 750°C средняя степень окисления урана в конечном расплаве снизилась с 5,56 до пяти, и доля урана, оставшегося в расплаве, уменьшилась с 65 до 21% от исходного.

В расплавах на основе LiCl и 3LiCl-2KCl по окончании эксперимента не более 10% урана (от исходного количества) оставалось в растворенной форме. Как показали результаты измерения электродных потенциалов, за время проведения эксперимента равновесия в системе в этих электролитах достигнуто не было. Можно ожидать, что более продолжительная выдержка расплава в контакте с молибденом приведет к практически полному восстановлению урана(VI) до UO_2 .

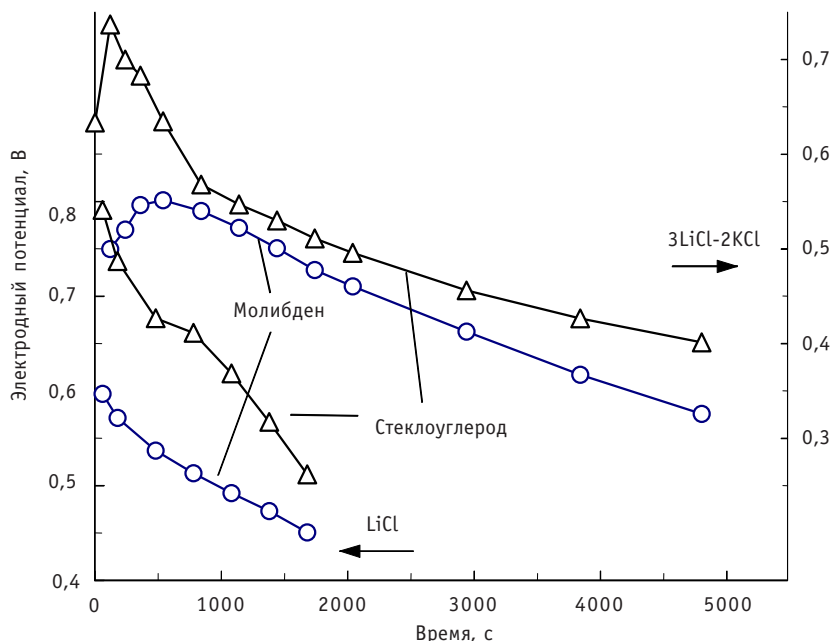


Рис. 6. Изменение величин электродных потенциалов (на молибдене и стеклоуглероде) при 750°C в расплавах на основе LiCl и 3LiCl-2KCl, содержащих UO_2Cl_2 , при контакте с металлическим Mo

Измерение электродных потенциалов в расплавах NaCl-2CsCl и NaCl-KCl показало, что к окончанию экспериментов система достигла равновесия. Данные по средней степени окисления урана в конечных расплавах (табл. 1) указывают на то, что после восстановления в солевой фазе помимо ионов урана(VI) присутствовали и ионы U(V), а в некоторых экспериментах итоговые расплавы содержали только ионы урана(V). Следует учитывать, что при этом на поверхности молибдена присутствовал UO_2 . Это означает, что в расплаве в равновесии с диоксидом урана и молибденом присутствуют ионы урана(V), и их доля при низких концентрациях урана может достигать 100%. Это важно учитывать при разработке и анализе методов электролитического выделения UO_2 из хлоридных расплавов, поскольку от степени окисления урана в электролите зависит выход по току, а следовательно, и эффективность процесса.

Таблица 1

Взаимодействие уранилсодержащих хлоридных расплавов с молибденом

Расплав	$T, ^\circ C$	$[U]^{исх.}, \text{масс.}\%$	Время, мин	$[U]^{кон.}, \text{масс.}\%$	Доля U, оставшегося в расплаве, %	$\eta_{U}^{ср.}$	$[Mo]^{кон.}, \text{масс.}\%$
NaCl-2CsCl	550	1,71	210	1,32	77	5,85	0,024
	550	0,85	176	0,55	65	5,56	0,029
	550	0,52	267	0,32	62	5,44	0,016
	550	0,19	204	0,10	52	5,04	0,012
	650	0,85	116	0,39	46	5,05	0,051
	750	0,81	67	0,17	21	5,0	0,071
LiCl	750	0,78	28	0,10	13	—	0,036
3LiCl-2KCl	750	0,92	80	0,06	7	—	0,027
NaCl-KCl	750	0,93	59	0,32	34	5,1	0,020

Выделение диоксида урана на поверхности молибдена, погруженного в уранил-содержащий расплав, открывает возможность использования такой операции для очистки расплава от ряда элементов, представляющих собой электроположительные продукты деления. При пирозлектрохимической переработке оксидного топлива реакторов на быстрых нейтронах для выделения электроположительных продуктов деления из расплава после растворения ОЯТ предусмотрена операция предварительного электролиза, в ходе которой на катоде осаждается некоторая часть диоксида урана совместно с рутением, родием, палладием, диоксидами ниобия и циркония [15]. Введение в технологический расплав молибденового стержня позволит осуществить такую операцию без применения электрического тока, Ru, Rh и Pd выделяются на молибдене в виде металлов, а цирконий и ниобий образуют диоксиды по обменным реакциям с образовавшимся диоксидом урана. Очистить расплав от перешедших в него ионов Mo(III) можно хлорированием, переведя молибден в летучий пентахлорид.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов спектроскопических и электрохимических исследований было показано, что при взаимодействии металлического молибдена с хлоридными расплавами, содержащими ионы уранила(VI), происходит образование в расплаве ионов урана(V) и последующее их восстановление до диоксида урана. Глубина протекания процесса восстановления определяется температурой и катионным составом соли растворителя. С уменьшением радиуса катиона соли-растворителя или повышением температуры возрастает степень восстановления урана(VI) до UO_2 . В расплавах на основе NaCl-2CsCl и NaCl-KCl в равновесии с диоксидом урана присутствуют ионы урана(VI) и урана(V), причем доля ионов U(V) возрастает с температурой или при понижении общей концентрации урана в расплаве.

Литература

1. Nagai T., Fujii T., Shirai O., Yamana H. Study on redox equilibrium of UO_2^{2+}/UO_2^{+} in molten NaCl-2CsCl by UV-vis spectrophotometry//J. Nucl. Sci. Technology. – 2004. – V. 41. – № 6 – P. 690-695.
2. Волкович В.А., Васин Б.Д., Александров Д.Е., Хабибуллин Т.К. Взаимодействие уранилсодержащих хлоридных расплавов с водородом//Расплавы. – 2009. – Вып. 5. – С. 27-30.
3. Wenz D.A., Adams M.D., Steunenberg R.K. Formation and spectra of uranyl(V) chloride in molten chloride solvents//Inorg. Chem. – 1964. – V. 3. – № 7. – P. 989-992.
4. Adams M.D., Wenz D.A., Steunenberg R.K. Observation of a uranium(V) species in molten chloride salt solutions//J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67. – № 9. – P. 1939-1941.
5. Stromatt R.W. Studies on the electroreduction of uranyl (VI) in molten equimolar KCl-NaCl by chronopotentiometric and electrode impedance measurements//J. Electrochem. Soc. – 1963. – V. 110. – № 12. – P. 1277-1282.
6. Волкович В.А., Васин Б.Д., Александров Д.Е. и др. Термическое разложение хлорида уранила в расплавах хлоридов щелочных металлов/Сб. трудов. – Екатеринбург: Свердловский химмаш, 2009. – Вып. 16(80). – С. 103-109.
7. Volkovich V.A., Polovov I.B., Vasin B.D. et al. Effect of melt composition on reaction of uranium dioxide with hydrogen chloride in molten alkali chlorides//Z. Naturforsch. – 2007. – V. 62a. – № 10-11. – P. 671-676.
8. Комаров В.Е., Бородин Н.П., Мартеньянова З.С. Влияние циркония и ниобия на процесс катодного осаждения диоксида урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов//Радиохимия. – 1995. – Т. 37. – Вып. 4. – С. 326-330.
9. Комаров В.Е., Бородин Н.П., Смоленский В.В. Поведение примесных элементов при электрокристаллизации UO_2 из расплавленных солевых электролитов//Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – Вып. 6. – С. 506-510.

10. Смирнов М.В., Скиба О.В. Катодные процессы при электролизе расплавов NaCl-KCl, содержащих UCl_3 , UCl_4 и UO_2Cl_2 /Сб. трудов. – Свердловск: Ин-т электрохимии УФАИ СССР, 1963. – Вып. 4. – С. 17-28.
11. Волкович В.А., Александров Д.Е., Васин Б.Д. и др. О восстановлении уранил-ионов в хлоридных расплавах//Расплавы. – 2009. – Вып. 6. – С. 68-74.
12. Volkovich V.A., May I., Charnock J.M., Lewin B. Reactions and speciation of technetium and rhenium in chloride melts: a spectroscopy study//Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – V. 4. – № 23. – P. 5753-5760.
13. Волкович В.А., Данилов Д.А., Васин Б.Д., Хохряков А.А. Спектроскопическое исследование рения в расплавах галогенидов щелочных металлов//Расплавы. – 2006. – Вып. 4. – С. 21-28.
14. Vasin B.D., Maslov S.V., Volkovich V.A. et al. Application of oxidimetry for determining speciation of transition metals in molten chlorides / Proc. 7-th Int. Symp. Molten Salts Chemistry and Technology (29 Aug.-2 Sep. 2005, Toulouse, France). – V. 1. – P. 335-340.
15. Васин Б.Д., Волкович В.А. Неводные методы переработки облученного ядерного топлива. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. – 79 с.

Поступила в редакцию 11.03.2010

The method of calculation procedure of fluctuations of a working substance due to impulsive disturbance at pressure is worked out. There are the results of calculation of frequency of own fluctuations of a working substance in the equipment of the second contour of the atomic power station with VVER-1000, quality factors of oscillatory contours, attenuation coefficient of fluctuations in these contours, and also dynamic loading on distribution plate, appearing as a result by closing the lock valve in front of the turbine. The received data define character and quantitative dependences of dynamic nonprojective loading on elements of construction of the equipment. Results of research can be used at designing and operation of the atomic power station with VVER-1000 and are intended for specification of estimations of a residual resource, and also for increase in a design service life.

УДК 621.039.73: 621.039.526

Oxidation of Liquid Metal Coolant and Steel Corrosion Wastes during Equipment Washing with Salt Melts \V.S. Naumov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yademaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2010. – 9 pages, 2 tables, 3 illustrations. – References, 22 titles.

Oscillations of NO_3^- and CO_3^{2-} groups with D_{3h} symmetry were detected based on the IR- and RS-spectrum analysis in the solution melts of eutectic mixtures of alkaline metal chlorides containing calcium nitrate and carbonate additives in the absence of sodium. Characteristic frequencies of NO_3^- – group or oscillations of CO_3^{2-} group were not identified on incorporation of metallic sodium into the melts of oxygen-containing salts. This observation proves complete oxidation of the alkaline metal and nitrate group reduction to nitrogen dioxide or carbon dioxide in the carbonate salts.

The data on specific corrosion and corrosion rates were obtained for a series of construction steels contained in the salt mixture melts and corresponding solidified flux intended for manufacturing the equipment of fast reactors. Maximum corrosion rate of the tested steels did not exceed $6 \text{ g/m}^2\text{h}$. All the steels tested in the course of the conducted research can be referred to the group of resistant materials.

УДК 621.039.58

Optimization of Conditions Thermomechanical Loading Steam Generators of the PWR for Management for their Services \M.A. Trofimov, D.A. Usanov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yademaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2010. – 8 pages, 9 illustrations. – References, 5 titles.

Results of researches thermal loading elements of steam generators of the atomic power station with PWR are resulted. The technique of monitoring of thermodynamic conditions of steam generators is developed. Actions for decrease thermomechanical loading critical elements of steam generators are offered.

УДК: 546.791:544.174.2

The Formation and Behaviour of Uranium (V) Species in Chloride Melts \D.E. Aleksandrov, V.A. Volkovich, B.D. Vasin, D.S. Maltsev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yademaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2010. – 8 pages, 1 table, 6 illustrations. – References, 15 titles.

Uranyl-containing melts can be employed for producing fresh and reprocessing spent nuclear fuel using pyrochemical methods. U(V) species are the intermediates formed during the reduction of UO_2^{2+} ions. Possible reactions resulting in the formation of uranium (V) ions in alkali chloride melts are considered. The results of the experimental studies of the reaction of molybdenum with uranyl-containing melts based on LiCl, NaCl-KCl, 3LiCl-2KCl and NaCl-2CsCl at 550–850°C are presented. The reaction leads to the formation of $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{3-}$ ions and solid uranium dioxide, the ratio of these products is determined by temperature and cationic composition of the melt.

УДК 621.039.54: 519.6

Peculiarities of the Thermal Mode of Underground Isolation Facility for Heat Generating Materials (Container Option) \P.V. Amosov, A.V. Podshivalova; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yademaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2010. – 8 pages, 1 table, 4 illustrations. – References, 12 titles.

The research results obtained by the numerical modelling of thermal mode for underground long-term storage facility of spent nuclear fuel (container option) have been presented. The analysis of temperature maximum values in model areas with variation of heat conductivity coefficient in the area of source and air flow in the mine workings has been carried out. The peculiarities of temperature spatial distribution in the model areas have been specified; the compliance with the requirements of thermal safety of facility operating has been shown for laminar mode of airing.