

Исследование солевых систем на основе  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ М. П. ВОРОБЕЙ, О. В. СКИБА, И. И. КАПШУКОВ,  
В. Н. ДЕСЯТНИК, Г. Н. ЯКОВЛЕВ

УДК 621.039.543.4: 541.121

Урансодержащие хлоридные расплавы находят применение для получения и электро-рафинирования урана и его двуокиси [1—12]. Сведения о диаграммах состояния солевых систем, содержащих уран, могут существенно повлиять на организацию электрохимического процесса.

Если солевые системы с трех- и четырехвалентным ураном исследованы достаточно подробно [13—18], то сведения о диаграммах плавкости систем, содержащих уранилхлорид, в литературе отсутствуют, в то же время расплавы с уранилхлоридом уже сейчас используются для электрохимического получения двуокиси урана.

Настоящая работа посвящена изучению диаграмм плавкости бинарных систем  $\text{NaCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  и тройной системы  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$ .

## Экспериментальная часть

Солевые системы исследовали дифференциальным термическим анализом на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи с чувствительностью  $\pm 2^\circ$  и рентгеноструктурным методом.

Термограммы снимали по методу с эталоном, в качестве которого использовали трехокись алюминия, прокаленную при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . Все опыты проводили в сосудах Степанова, изготовленных из кварцевого стекла. Взвешенные в сухом боксе образцы помещали в сосуд (объем 1—1,5 см<sup>3</sup>), который затем вакуумировали, заполняли чистым аргоном и запаивали. Соли сплавлялись и выдерживались до установления равновесия в системе. Навески солей составляли 0,5—1 г. Запись фазовых превращений вели при нагревании, температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой, холодные концы которой находились при  $0^\circ\text{C}$ . За температуры фазовых превращений принимали пиковые значения на кривых нагревания.

В работе использовали хлориды калия и натрия высшей квалификации, которые предварительно переплавляли и вакуумировали в расплавленном состоянии.

Синтез уранилхлорида проводили в токе хлористого водорода в присутствии влаги из трехокиси урана при комнатной температуре.

Измельченную в порошок трехокись урана, полученную прокаливанием перекиси урана при температурах  $270-290^\circ\text{C}$ , загружали в стеклянные лодочки, которые помещали в стеклянную трубу диаметром 50 мм и длиной 60 см, снабженную входом и выходом для подаваемого в зону реакции хлористого водорода. Анализ на полноту реакции проводили растворением продукта в воде. Полученный гидрат уранилхлорида подвергали медленной сушке в токе сухого хлористого водорода и хлора при температурах  $320-330^\circ\text{C}$  до полного обезвоживания [19, 20].

Весовой анализ безводного уранилхлорида дал состав 69,59% по урану, теоретическое значение 69,86%. Температура плавления его, определенная путем дифференциального термического анализа, составляла  $566 \pm 2^\circ\text{C}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [21]. Были сняты при температуре  $400^\circ\text{C}$  спектры поглощения расплава литий-калиевой эвтектики, содержащей растворенный уранилхлорид. Анализ спектров показал отсутствие влаги и четырехвалентного урана в уранилхлориде.

Ввиду термической неустойчивости уранилхлорида солевые сплавы с низким содержанием его, и, следовательно, имеющие высокую температуру плавления, готовили хлорированием двуокиси либо трехокиси урана газообразным хлором в расплаве солей [22, 23]. Получены солевые сплавы, содержащие до 47 мол.% уранилхлорида. Попытки получить более концентрированные сплавы таким же методом не имели успеха.

Для получения концентрированных по урану расплавов солевые смеси, содержащие 30—40 мол.% уранилхлорида, полученные приведенным выше способом и имеющие температуру плавления не выше  $350^\circ\text{C}$ , сплавлялись с уранилхлоридом в сосудах Степанова при температурах  $550-570^\circ\text{C}$ . Замечено незначительное разложение уранилхлорида при сплавлении в сосудах Степанова (1,5—2%), что не оказывало существенного влияния на термограммы.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре УРС-50 ИМ при комнатной температуре. Использовали излучение от медной трубки БСВ-6,  $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,540 \text{ \AA}$ ,  $\beta$ -линия отрезалась монохроматором. Образец

растирали в ступке, помещали в стандартную кварцевую кювету и заклеивали сверху влаго- непроницаемой пленкой. Из-за гигроскопичности образцов наполнение кювет проводили в специальном перчаточном боксе с сухой инертной атмосферой. Брэгговский угол определяли по максимуму линий на дифрактограмме с точностью  $\pm 1'$ . Межплоскостные расстояния находили с помощью таблиц [24].

### Результаты и их обсуждение

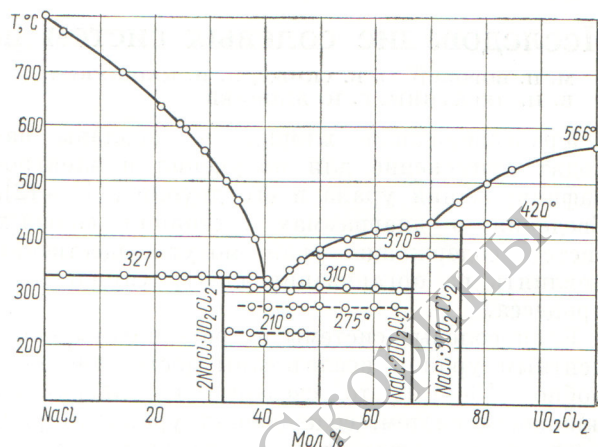
Система  $\text{NaCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  характеризуется тремя инконгруэнтно плавящимися соединениями состава  $\text{Na}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{NaCl} \cdot 2\text{UO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NaCl} \cdot 3\text{UO}_2\text{Cl}_2$  (рис. 1). Им соответствуют содержание уранилхлорида 33,3; 66,6 и 75 мол. % и температуры плавления соответственно 327, 370 и 420° С. В системе имеется эвтектическая точка с температурой плавления 310° С и содержанием уранилхлорида 42,5 мол. %.

Система  $\text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  характеризуется двумя конгруэнтно плавящимися соединениями состава  $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$  и  $\text{KCl} \cdot 2\text{UO}_2\text{Cl}_2$  и одним инконгруэнтно плавящимся соединением состава  $3\text{KCl} \cdot 2\text{UO}_2\text{Cl}_2$  (рис. 2). Им соответствуют содержание уранилхлорида 33,3; 66,6 и 60,0 мол. % и температуры плавления соответственно 355, 512 и 410° С (перитектическое превращение). В системе имеются три эвтектические точки с температурами плавления 330, 300 и 496° С и содержанием уранилхлорида 29,0; 40,0 и 70—72,5 мол. %.

В системах  $\text{NaCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  в интервале концентраций 40—60 мол. % по уранилхлориду сплавы при охлаждении не кристаллизуются, а образуются прозрачные стекла оранжевого цвета. На рентгенограммах, снятых с таких образцов, дифракционные линии отсутствуют.

Попытки получить кристаллические образцы подбором различных скоростей охлаждения не дали желаемых результатов.

При кратковременной выдержке образцов в нагретой до 500—550° С печи происходило быстрое фазовое превращение с образованием кристаллической структуры. Это подтверждалось появлением четких линий на рентгенограммах. Эти превращения в твердой фазе объясняются переходом из неравновесного состояния в равновесное, в данном случае происходит расстекловывание или кристаллизация стекол. Аналогичные превращения наблюдались и другими авторами [25]. Этим,

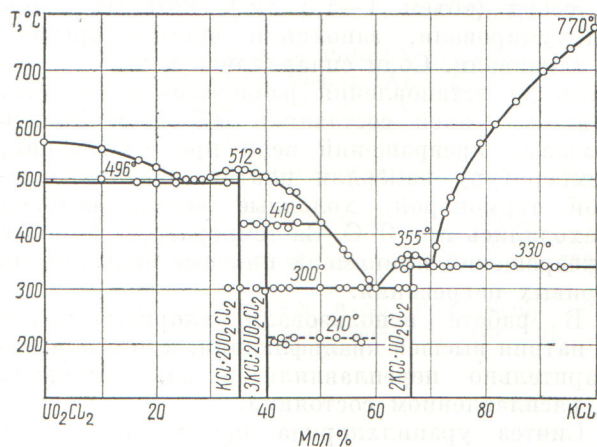


Р и с. 1. Диаграмма плавкости системы  $\text{NaCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$ .

по-видимому, объясняются экзотермические эффекты на кривых нагревания, идущие при температурах 200—275° С в системе  $\text{NaCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  и 200—215° С в системе  $\text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  и отсутствующие на кривых охлаждения. Эти эффекты показаны на рис. 1 и 2 пунктирными линиями.

На термограммах экзотермические эффекты наблюдались для образцов с концентрацией уранилхлорида 40—60 мол. %. Четкость и границы существования их заметно возрастают при переходе от системы  $\text{NaCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  к системе  $\text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$ .

Соединения  $\text{Na}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{NaCl} \times 2\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl} \cdot 2\text{UO}_2\text{Cl}_2$  и  $3\text{KCl} \cdot 2\text{UO}_2\text{Cl}_2$  исследовались рентгенографически методом порошка. Все эти соединения на воздухе быст-



Р и с. 2. Диаграмма плавкости системы  $\text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$ .

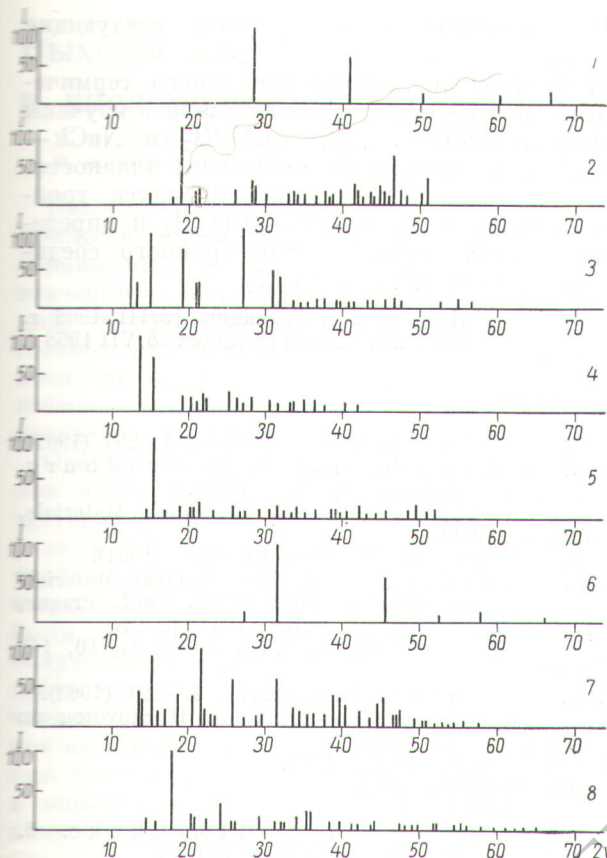


Рис. 3. Рентгенограммы:  
 1 — KCl; 2 —  $UO_2Cl_2$  [26]; 3 —  $K_2UO_2Cl_4$ ; 4 —  $KCl \cdot 2UO_2Cl_2$ ;  
 5 —  $3KCl \cdot 2UO_2Cl_2$ ; 6 — NaCl; 7 —  $Na_2UO_2Cl_4$ ; 8 —  $NaCl \cdot 2UO_2Cl_2$ .

ро гидратируются. Термическая устойчивость их снижается от калия к натрию. В пределах углов  $2\theta \approx 60^\circ$  они дают четкие рентгенограммы.

Рентгенограмма чистого уранилхлорида приводится по данным картотеки [26] и не отличается от рентгенограммы синтезированного нами уранилхлорида. Относительные интенсивности линий и межплоскостные расстояния приведены на рис. 3.

### Тройная система NaCl — KCl — $UO_2Cl_2$

Для выявления поверхности кристаллизации системы изучено девять политермических разрезов, из которых разрез IX является псевдобинарной системой (50% NaCl + 50% KCl) —  $UO_2Cl_2$  и характеризуется двумя перевальными эвтектическими точками  $e$  и  $E_3$  с температурами плавления 262 и  $266^\circ C$  (рис. 4).

Остальные разрезы (I—VIII) выполнены по линиям постоянного содержания одного из ком-

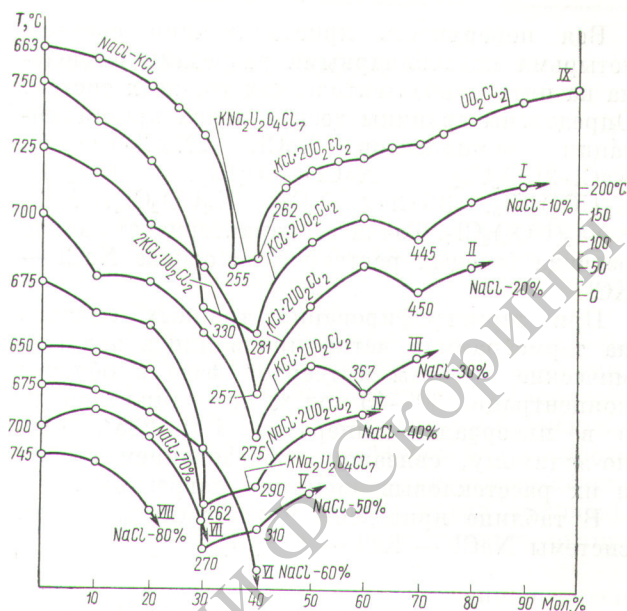


Рис. 4. Двойные стороны тройной системы NaCl — KCl —  $UO_2Cl_2$  и внутренние разрезы I — IX.

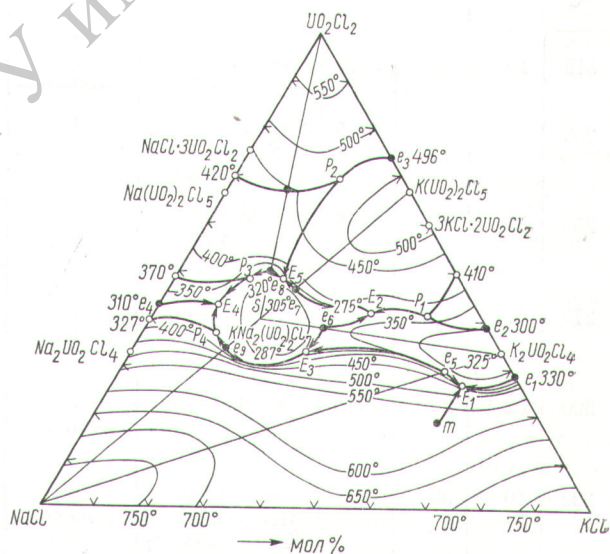


Рис. 5. Диаграмма плавкости системы NaCl — KCl —  $UO_2Cl_2$ .

понентов (NaCl) параллельно стороне KCl —  $UO_2Cl_2$  и представлены на рис. 4.

В системе установлено существование области тройного химического соединения состава  $KNa_2(UO_2)_2Cl_7$ , изображенного на диаграмме точкой S (рис. 5).

Вся поверхность кристаллизации системы четырьмя квазибинарными разрезами разделена на пять моноэвтектических тройных систем. Определены границы десяти полей кристаллизации компонентов  $\text{NaCl}$ ,  $2\text{NaCl}\cdot\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaCl}\cdot3\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_5$ ,  $3\text{KCl}\cdot2\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNa}_2(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_7$ . Точка  $m$  характеризует начало распада твердых растворов на основе  $\text{NaCl} - \text{KCl}$ .

При термографировании тройных сплавов на термограммах четко проявлялись экзотермические эффекты в твердой фазе в области концентраций 30—45 мол. % по уранилхлориду и в интервале температур 190—235°, что, по-видимому, связано с образованием стекол и их расстекловыванием при нагревании.

В таблице приведены инвариантные точки системы  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$ .

Инвариантные точки системы  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$

Температура, °C	Содержание, мол. %			Твердые фазы	Характер точки
	NaCl	KCl	UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
315	10	62	28,0	$\text{NaCl}$ , $\text{KCl}$ , $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$	$E_1$ Эвтектика
258	20	38,5	41,5	$3\text{KCl}\cdot2\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ , $\text{KNa}_2(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_7$	$E_2$ Эвтектика
253	35	32,5	32,5	$\text{NaCl}$ , $\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ , $\text{KNa}_2(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_7$	$E_3$ Эвтектика
275	47,5	10,5	42	$\text{Na}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ , $\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_5$ , $\text{KNa}_2(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_7$	$E_4$ Эвтектика
300	32,5	20	47,5	$\text{K}(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_5$ , $\text{NaCl}\cdot3\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{KNa}_2(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_7$	$E_5$ Эвтектика
282	10	50	40	$\text{K}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ , $3\text{KCl}\cdot2\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{KNa}_2(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_7$	$P_1$ Переходная
443	10	20	70	$\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{K}(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_5$ , $\text{NaCl}\cdot3\text{UO}_2\text{Cl}_2$	$P_2$ Переходная
315	37,5	14	48,5	$\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_5$ , $\text{NaCl}\cdot3\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{KNa}_2(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_7$	$P_3$ Переходная
282	50	12,5	37,5	$\text{NaCl}$ , $\text{Na}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ , $\text{KNa}_2(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_7$	$P_4$ Переходная

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. С помощью дифференциального термического и рентгеноструктурного анализа изучены бинарные системы  $\text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NaCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  и построены их диаграммы плавкости.
2. Построена поверхность ликвидуса тройной системы  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$  и определена область существования тройной соединения состава  $\text{KNa}_2(\text{UO}_2)_2\text{Cl}_7$ .

Поступила в Редакцию 13/III 1968 г.  
В окончательной редакции 18/VII 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Robins. J. Nucl. Materials, 3, 294 (1961).
2. R. Robins, R. Wilks, B. Bradburg. J. Nucl. Materials, 5, 262 (1962).
3. F. Scott, L. Mudge. J. Nucl. Materials, 9, 245 (1963).
4. K. Harmon. Metals, 13, 670 (1961).
5. G. Benedikt et al. New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels (Proc. Conf. Prague, 1963). Vol. 1. Vienna, IAEA, 1963, p. 21.
6. M. Schlechter. K. Nucl. Materials, 10, 145 (1963).
7. D. Neumann. Kernenergie, 6, 410 (1963).
8. G. Chauwin, H. Coriou. Цитируется по NSA-18, 23458, 1964.
9. HW-SA-3622, 3527, 1964.
10. HW-SA-74761, 1962.
11. HW-SA-2915, 1963.
12. Nomabe Naohiko, Ito Chuko. J. Nucl. Sci. and Technol., 2, 7 (1965).
13. Я. М. Стерлиц, В. В. Артамонов. «Атомная энергия», 22, 473 (1967).
14. T. Kuroda, T. Suzuki. J. Electrochem. Soc. Japan, 26, No. 7—9, 140 (1958).
15. A. Bogaez, W. Tizebiatowski. Roczn. chem., 38, 729 (1964).
16. В. Н. Десятник и др. «Изв. вузов Цветн. металлург.», № 5, 102 (1966).
17. Н. С. Мартынова, И. В. Василькова, М. П. Сусарев. «Атомная энергия», 18, 616 (1965).
18. Л. А. Хрипин и др. «Атомная энергия», 19, 437 (1965).
19. Н. Н. Липцилина. Уранил и его соединения. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 176—183.
20. Дж. Рац, Е. Рабинович. Химия урана. Т. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 463—471.
21. L. Ochs, F. Strassman. L. Naturforsch., 7B, 637 (1952).
22. E. Yander Wall, D. Bauer, H. Hahn. IDO-14578, 1963.
23. M. Lambert. Патент США, кл. 23—14,5, № 3160470, 1964.
24. Я. Л. Гиллер. Таблицы межплоскостных расстояний. Т. II. М., «Недра», 1966.
25. Т. В. Роде. Труды I Совещания по термографии (Казань, 1953). М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 154—170.
26. Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data. ASTM. Philadelphia, 1946—1963.