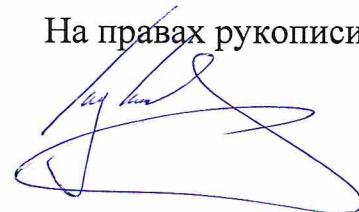


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Физико-технологический институт
Кафедра редких металлов и наноматериалов

На правах рукописи



НИКИТИН Дмитрий Игоревич

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА
ИЗ СПЛАВОВ С ИМИТАТОРАМИ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Ребрин Олег Ириархович

Екатеринбург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Электрохимия урана и компонентов, участвующих в пирохимической переработке отработавшего ядерного топлива.....	13
1.2 Свойства урановых сплавов, компонентами которых являются элементы, моделирующие ядерное топливо.....	18
1.3 Электроосаждение урана на твердых катодах в солевых расплавах.....	23
1.4 Электролитическое выделение компонентов ОЯТ на твердых катодах в среде солевых расплавов.....	37
Выводы по главе 1.....	40
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	42
2.1 Подготовка исходных веществ	42
2.1.1 Подготовка хлоридов щелочных металлов	42
2.1.2 Методика подготовки солевой системы LiCl-KCl-UCl_3	45
2.1.3 Синтез хлорида неодима и приготовление неодимсодержащих электролитов.....	46
2.2 Подготовка объектов исследования	47
2.2.1 Методика изготовления металлических урановых сплавов.....	48
2.2.2 Методика синтеза металлических торцевых электродов	53
2.3 Аппаратура и методика проведения экспериментов.....	54
2.3.1 Аппаратура и методика проведения электрохимических исследований	54
2.3.2 Аппаратура и методика проведения экспериментального определения параметров анодного растворения урановых сплавов	56
2.3.3 Аппаратура и методика электролитического выделения урана.....	57

2.3.4	Методика гидрометаллургической обработки и обращения с катодными осадками урана	60
2.3.5	Определение геометрии анодного узла	62
	Выводы по главе 2.....	66
ГЛАВА 3 ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В УРАНСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ		67
3.1	Электродные процессы с участием ионов урана	67
3.2	Электродные процессы с участием ионов урана и неодима	77
3.3	Электродные процессы с участием уран-палладиевых сплавов.....	81
3.4	Электродные процессы с участием сплавов уран-палладий-неодим	84
	Выводы по главе 3.....	87
ГЛАВА 4 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА		89
4.1	Электролитическое выделение урана	89
4.1.1	Влияние плотности тока и времени электролитического выделения	89
4.1.2	Влияние концентрации компонентов электролита	93
4.1.3	Влияние температуры.....	95
4.2	Электролитическое выделение урана из сплавов с палладием	98
4.3	Электролитическое выделение урана из сплавов, содержащих палладий и неодим	102
4.4	Электролитическое выделение урана из модельных сплавов в электролитах, содержащих хлориды РЗЭ.....	106
	Выводы по главе 4.....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		114
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....		118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		119

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На текущий момент в мировой атомной энергетике решаются задачи, направленные на замыкание ядерного топливного цикла и решение экологических проблем хранения отработавшего ядерного топлива. Для достижения поставленных целей необходимо иметь технологию переработки отработавшего ядерного топлива, позволяющую выделять целевые компоненты и уменьшать объем радиоактивных отходов. В настоящее время данные задачи решаются с помощью экстракционной технологии, которая используется для переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на тепловых нейтронах. Эффективное замыкание ядерного топливного цикла требует переработки маловыдержанного ОЯТ, в том числе с большой глубиной выгорания, что присуще ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах. Применение экстракционной технологии для этой цели затруднено из-за радиолиза водных и органических растворов, а также проблем с обеспечением ядерной безопасности. Для переработки такого типа ОЯТ было предложено использовать комбинированную технологическую схему, предусматривающую сочетание головных пирохимических переделов, направленных на отделение целевых компонентов от основной массы продуктов деления, и экстракционного аффинажа конечных продуктов.

В качестве одной из возможных пирохимических операций предложено использовать электролитическое растворение топливных материалов в расплавленных электролитах с последующим выделением компактного осадка целевых компонентов.

Электролитическая переработка имеет ряд существенных достоинств: разделение продуктов деления, получение высокочистого продукта, не требующего доочистки на гидрометаллургическом переделе, возможность реализовать основные принципы МАГАТЭ по нераспространению ядерного

оружия, получение компактного продукта и существенные возможности по снижению объемов радиоактивных отходов.

Препятствием для реализации этого метода является отсутствие необходимых данных для определения технологических параметров процесса и аппаратурных решений. Получение таких данных определяет актуальность настоящей работы.

Степень разработанности темы исследования

В литературе имеются полученные различными методами сведения о термодинамических свойствах и электрохимическом поведении актиноидов (U, Pu, Np, Am, Cm), благородных металлов (Pd, Ru, Rh, Pt) и РЗМ (Y, La, Ce, Nd и Gd), в том числе в расплавленных солевых смесях на основе эвтектики хлоридов лития и калия. Представленные данные весьма разноплановы и, как правило, не связаны с задачей разработки технологии электролитической переработки ядерных материалов. Известно, что такие технологии рассматривались как перспективные в качестве основных этапов пиromеталлургического передела переработки ОЯТ в разное время в США, Великобритании, Японии, Южной Корее [1–5]. В основных работах по данной тематике уделяется внимание только потенциальным технологическим режимам. Так, в работе Национальной лаборатории Айдахо (INL, США) [1], посвященной переработке высокообогащенного топлива реактора EBR-II, изучали выработку анодного материала и выход катодного продукта. Близкое по целям исследование электролитической переработки имитирующих ОЯТ твердых продуктов деления, включающих нитрид урана, молибден, палладий и неодим выполнено в 2002 году группой японских исследователей [6]. Отличительной чертой работы японских исследователей является использование жидкого кадмиевого катода. К настоящему времени этим и другим вопросам применения электрохимических технологий в переработке ядерных материалов уделено чрезвычайно мало внимания в научной и патентной литературе, при этом имеющиеся данные зачастую противоречивы.

Целью работы является определение параметров процесса электролитического выделения урана из сплавов с имитаторами продуктов деления, используемого в пирохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

– изучить электрохимические свойства урана и урановых сплавов с продуктами деления: благородными металлами (на примере палладия) и редкоземельными металлами (на примере неодима) в солевых смесях на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$;

– определить механизмы анодных процессов растворения сплавов уран-палладий, уран-палладий-неодим;

– на основании электрохимических исследований выбрать предварительные параметры процесса электролитического выделения урана в расплаве на основе эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$;

– определить влияние параметров электролитического выделения урана (температуры, концентрации ионов урана в электролите, начальной катодной плотности тока, продолжительности электролиза) на структуру катодного осадка, величину катодного выхода по току и степени захвата электролита на примере модельных анодов из металлического урана;

– оценить влияние условий электролитического выделения урана из сплавов U-Pd, U-Pd-Nd (температуры, концентрации урана в электролите, начальной катодной плотности тока, продолжительности электролиза) на структуру катодного осадка, степень захвата электролита и величину катодного выхода по току;

– выбрать технологические параметры (режимы) электролитической переработки урановых сплавов, содержащих благородные (БМ) и редкоземельные металлы (имитаторы продуктов деления) в хлоридных расплавах;

– апробировать выбранные технологические параметры (режимы) в процессе электролитической переработки сплава, моделирующего продукт переработки отработавшего ядерного топлива [7–8] в расплавленных солевых смесях на основе эвтектики хлоридов лития и калия.

В работе в качестве **объектов исследования** выбраны следующие материалы:

- расплавленные солевые смеси на основе эвтектики хлоридов лития и калия с различной концентрацией хлорида урана (III);
- металлический обедненный уран высокой чистоты;
- сплавы на основе обедненного урана с различным содержанием имитаторов продуктов деления (U–Pd, U–Pd–Nd);
- сплав U–БМ–РЗЭ, моделирующий отработавшее ядерное топливо (МОЯТ) с определенным содержанием имитаторов БМ и РЗЭ в МОЯТ (при массовом соотношении БМ=Pd:Ru:Ag:Rh = 25:1:3:3, РЗЭ=Nd:Ce:La:Pr:Sm:Y = 15:10:5:5:5:1).

Научная новизна

1. Стационарными и нестационарными методами изучено электрохимическое поведение урана в солевой смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ при изменении концентрации хлорида урана (III) и температуры. Определены характеристические потенциалы электродных реакций окисления/восстановления ионов урана, предельные плотности токов восстановления урана в различных условиях, а также показана обратимость и диффузионный характер процесса.

2. Методом квадратно-волновой вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение ионов урана и неодима при совместном нахождении в расплавленном электролите. Показано, что разница потенциалов выделения урана и неодима на катоде при температуре 550 °С составляет 350–370 мВ, что достаточно для их эффективного электрохимического разделения.

3. Впервые исследованы процессы анодного растворения сплавов U-Pd и U-Pd-Nd в гальваностатическом режиме и солевых системах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ с использованием аналитического контроля содержания палладия и неодима в расплаве. В электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % при $550\text{ }^\circ\text{C}$, рекомендуемая анодная плотность тока составила $0,4\text{ A/cm}^2$. Палладий, входящий в анодный материал, не растворяется, а ионы неодима постепенно накапливаются в электролите.

4. Проведен анализ влияния различных факторов (температуры, концентрации UCl_3 в электролите, начальной катодной плотности тока) на результаты (структуру катодного осадка, массовую долю электролита в катодном осадке – степень захвата электролита, катодный выход по току) электролитического выделения урана в расплавах на основе эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$. При начальной катодной плотности тока $0,05\text{ A/cm}^2$ на катоде образуется покрытие. В диапазоне начальной катодной плотности тока от $0,1$ до $0,4\text{ A/cm}^2$ формируются дендритные осадки с преобладанием сростков и пластин. При начальной катодной плотности тока $0,6\text{ A/cm}^2$ и выше, снижении концентрации UCl_3 в электролите до 5,4 мас. % образуются осадки игольчатой морфологии. Увеличение катодной плотности тока от $0,2$ до $0,8\text{ A/cm}^2$ ведет к росту захвата электролита, а также снижению выхода по току. Увеличение температуры процесса до $720\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет выделять уран на катоде в виде бета-урана в форме сферолитов.

5. Подтверждено, что при использовании рекомендованных параметров электролитического выделения урана из сплавов, имитирующих состав отработавшего ядерного топлива с использованием электролита, содержащего хлориды РЗЭ, образуются катодные осадки урана высокой степени чистоты (суммарное содержание РЗЭ $5,1 \cdot 10^{-3}$ мас. %, благородных металлов $9,9 \cdot 10^{-4}$ мас. %).

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Рекомендованы режимы (технологические параметры) электролитического выделения урана из урановых сплавов для использования в технологии пирохимической переработки: температура процесса 550 °С; содержание UCl_3 в эвтектике $3LiCl-2KCl$ около 10,1 мас. %; удельное количество электричества 1,0 А·ч/см²; плотность тока на катоде 0,2 А/см², на аноде не более 0,4 А/см².

2. Показано, что электролитическая переработка урановых сплавов, содержащих благородные и редкоземельные металлы, имитирующих отработавшее ядерное топливо, позволяет выделить уран с выходом по току, превышающим 90 %, а также достичь высоких коэффициентов очистки от благородных (свыше 10^3) и редкоземельных (не менее 10^2) металлов.

3. Разработаны рекомендации по обращению с выделенным катодным продуктом и электролитом, нарабатываемом в процессе электролитического растворения урановых сплавов при пирохимической переработке ОЯТ.

4. Апробирован метод электролитического выделения металлического урана из его сплавов с имитаторами продуктов деления в расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия, содержащих хлориды редкоземельных элементов, накопление которых происходит при многократном проведении процесса пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива.

Методология и методы исследования

Для выполнения исследований использованы надежные методы работы с гигроскопичными солями и расплавленными солевыми электролитами, разработаны оригинальные методики приготовления урановых сплавов и обработки, полученных в процессе электровыделения, катодных осадков.

Исследования электрохимических свойств урана и урановых сплавов проводили с помощью потенциостата-гальваностата AutoLab PGSTAT 302N с программным обеспечением Nova стационарными и нестационарными

методами, которые позволяют адекватно описать такие сложные системы. Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на дифрактометре PANanalytical X'Pert Pro MPD. Концентрацию урана в замороженных солевых плавах определяли методом спектрофотометрии на приборе КФК-2, химический анализ сплавов и солевых смесей и шламов проводили волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрией методом фундаментальных параметров на приборе ARL ADVANT'X. Определение примесных элементов в катодных осадках урана выполнили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связной плазмой на приборе ELAN-9000, либо методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связной плазмой на спектрометре Optima 2100DV.

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Результаты исследований электрохимических свойств урана и сплавов U–Pd, U–Pd–Nd в солевых системах на основе эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$.
2. Результаты экспериментов по анодному растворению сплавов U–Pd, U–Pd–Nd в расплавленных солевых системах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$.
3. Результаты селективного отделения урана от палладия и неодима в ходе электролитической переработки сплавов U–Pd и U–Pd–Nd в солевых системах на основе эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$.
4. Режимы (технологические параметры) электрохимического способа переработки продукта, имитирующего ОЯТ.
5. Метод электролитического выделения урана из его сплавов с имитаторами продуктов деления в расплавах хлоридов лития и калия, включая способ гидрометаллургической обработки катодных осадков.

Личный вклад автора

Представленные в работе экспериментальные данные получены и обработаны лично соискателем. Постановка цели и задач, выбор объектов и методик исследования, обсуждение и интерпретация результатов выполнены

совместно с научным руководителем д.х.н., профессором О.И. Ребриным. Публикации подготовлены при участии соавторов.

Степень достоверности

Использовали приборы и оборудование известных мировых производителей, которые регулярно проходят регламентное техническое обслуживание и поверку. Чистоту электролитов обеспечивали поэтапной очисткой с последующим хранением и работой в боксах с контролируемой инертной атмосферой. На всех этапах работы вели аналитический контроль несколькими независимыми методами. Экспериментальные данные характеризуются высокой воспроизводимостью. На основании вышеизложенного можно сделать вывод о высокой степени достоверности представленных в работе данных об электрохимических свойствах и технологических параметрах электролитической переработки ураносодержащих сплавов.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих научных конференциях: Тихоокеанская конференция электрохимического общества 2020, Прайм 2020 г. Гонолулу, США; VI, VII, VIII, IX международная молодежная научная конференция «Физика, технологии инновации» (г. Екатеринбург 2019, 2020, 2021, 2022); Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Нальчик 2022 г.); 242-я Конференция американского электрохимического общества (Атланта, 2022 г.).

Публикации

Основное содержание работы представлено в 12 печатных работах, в том числе в 3 статьях (2 работы в международных научных изданиях, реферируемых в базах данных Scopus, Web of Science, в том числе 1 статья, опубликованная в рецензируемом научном издании из списка ВАК, входящем в Russian Science

Citation Index), в 1 статье опубликованной в рецензируемом научном издании из списка ВАК, а также в тезисах 8-ми докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников. Объем диссертации составляет 130 страниц, включая 64 рисунка, 25 таблиц и список использованных источников из 127 наименований.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Электрохимия урана и компонентов, участвующих в пирохимической переработке отработавшего ядерного топлива

Большое количество исследований выполнено по высокотемпературной электрохимии урана в смесях хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Так, авторами работ [9–33] измерены равновесные потенциалы урана в хлоридных расплавах, а также определены коэффициенты диффузии хронопотенциометрическим методом в хлоридных расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ [23–30], $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ [24], в смешанном хлоридно-фторидном расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (NaF) [25], а также электролите $\text{NaCl}-\text{KCl}$ [31]. Имеются сведения о характере катодных процессов при восстановлении ионов U(III) до металлического урана в смесях на основе $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ [32] и $\text{KCl}-\text{NaF}$ [33].

На результаты исследований большое влияние оказывает чистота используемых солей и атмосферы, в которой проводятся эксперименты. Особую роль в определении потенциала U^{3+}/U^0 играет присутствие влаги [34]. Установлено, что катодное восстановление H_2O приводит к образованию иона OH^- , который адсорбируется на вольфрамовом электроде в диапазоне потенциалов от $-0,80$ до $-1,50$ В. Пленка из ионов OH^- способствует емкостному отклику, а также влияет на растворение урана в расплавах $\text{LiCl}-\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Авторы статьи приводят значения потенциала превращения пары U^{3+}/U^0 во влажной системе и осушенной солевой смеси.

Также довольно широко изучены электрохимические процессы в смесях хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с участием ионов РЗЭ. Например, в работе [35] был подробно исследован механизм электрохимического восстановления и кинетические свойства Nd^{3+} на различных электродах (инертном W и активных Al , Ga , Bi , Cd , Zn , Pb и Sn). Систематические исследования были проведены в эвтектических расплавах

LiCl–KCl с использованием циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса и методом тафелевской экстраполяции. Электрохимическое восстановление Nd^{3+} представляло собой двухэтапный процесс на W-электроде, включающий переходы $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{2+}$ и $\text{Nd}^{2+} \rightarrow \text{Nd}$. На жидких электродах процесс протекал в одну стадию $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Nd}$ с очевидными эффектами деполяризации.

В работе [36] исследовали термодинамические и электрохимические свойства церия в эвтектической смеси LiCl–KCl при различных концентрациях хлорида церия (0,5–4,0 мас. %) и температурах (500–550 °C) с помощью методов циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии.

Подробное изучение эвтектического расплава LiCl–KCl, содержащего LaCl_3 и ThCl_4 при 500 °C, целым рядом электрохимических методов, включая циклическую вольтамперометрию, хронопотенциометрию при разомкнутой цепи, хроноамперометрию и нормальную импульсную вольтамперометрию, было проведено группой ученых под руководством Wang Z.-H. [37]. Следует также отметить работу группы ученых из Центра атомных исследований имени Ганди [38], касающуюся электрохимии тория в эвтектической смеси хлоридов лития и калия.

В работе [39] представлены электрохимические методы измерения концентраций ионов металлов при электролитической переработке отработавшего ядерного топлива путем корреляции концентрации с изменением тока. Авторы определяли содержание UCl_3 и GdCl_3 в эвтектике LiCl–KCl при 500 °C.

Расчет коэффициентов разделения актинидов (U, Np, Pu и Am) и редкоземельных металлов (Y, La, Ce, Nd и Gd) описан в работе Кузнецова С.А [40]. Электрохимические эксперименты проводились при 500–550 °C для оценки коэффициентов разделения в эвтектическом расплаве LiCl–KCl, содержащем трихлориды урана и лантана. Было показано, что для расчета коэффициентов разделения урана и лантана необходимо определить вольтамперометрические

пиковые потенциалы $U(III)$ и $La(III)$, их концентрацию в расплаве и кинетические параметры, относящиеся к разряду $U(III)$, такие как коэффициенты переноса и диффузии, а также стандартные константы скорости переноса заряда.

Анализ литературных источников позволяет сделать вывод об активном ведении работ по изучению высокотемпературной электрохимии актинидов (Pu , Np , Am , Cm) в смесях хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Однако большого объема данных по данной тематике на текущий момент нет, поскольку проведение исследований с актинидами представляет из себя крайне сложную задачу. В этой связи, ряд исследователей, например, ученые из университета Юты [41] изучали свойства $PuCl_3$ с использованием $CeCl_3$ в качестве его замены. Проведены исследования смеси расплавленных солей, состоящих из эвтектики $LiCl-KCl$, UCl_3 и $CeCl_3$, двумя распространенными электрохимическими методами: прямоугольной и циклической вольтамперометрией. Использовали смеси солей, содержащие 5 или 10 мас. % урана и 0,5 мас. % церия. Была поставлена задача применить эти измерения для определения концентрации $PuCl_3$ в топливе реактора с расплавленной солью. Получен положительный результат проверки методов в условиях, близких к репрезентативным.

Учеными под руководством Serp J. [42, 43] представлен анализ электрохимических свойств ионов плутония и америция в расплавленной эвтектике $LiCl-KCl$ в интервале температур 460–560 °С, выполненный на основе циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии, на инертных металлических вольфрамовых и молибденовых рабочих электродах.

В работе Roy J.J. [44] приведены измерения термодинамических свойств актинидов (U , Pu , Np), а также электрохимического потенциала и коэффициентов распределения в системе $LiCl-KCl/Cd$.

Электроосаждение и растворение урана и плутония в эвтектической смеси $LiCl-KCl$ на рабочих электродах из вольфрама и молибдена исследовали методом циклической вольтамперометрии при 450, 500 и 550 °С [45]. Из

вольтамперограмм следует, что электроосаждение и растворение урана и плутония идет по прямой реакции за одну стадию (U^{3+}/U^0 и Pu^{3+}/Pu^0).

Обзор и обобщение имеющихся данных о термодинамических и электрохимических свойствах актинидов и продуктов деления в расплавленных солях представлены в работе [46].

В число компонентов участвующих в пирохимической переработке отработавшего ядерного топлива входят благородные металлы, изучение электрохимических свойств которых, также является предметом продолжающихся исследований.

Подробные измерения электрохимических свойств благородных металлов Pd, Ru, Rh, Pt в эвтектике LiCl–KCl были проведены Takenaka T., и Kawakami M. [47]. Палладий и рутений растворяются на аноде в виде Pd^{2+} и Ru^{3+} , соответственно. Родий переходит в электролит в виде Rh^{3+} и пассивируется путем образования поверхностной пленки. Сводная циклическая вольтамперограмма приведена на рисунке 1.

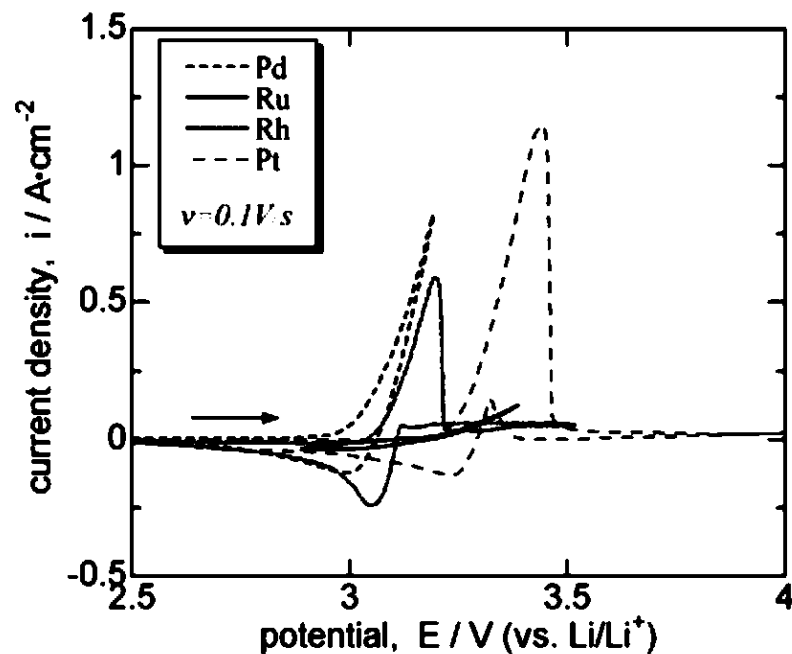


Рисунок 1 – Циклическая вольтамперограмма благородных металлов в эвтектике LiCl–KCl [47]

Потенциалы, при которых плотность тока растворения составляла 10^{-3} А/см², равнялись 3,02 В для палладия, 3,08 В для родия и 3,12 В для рутения. Эти значения были значительно более положительными, чем известное значение потенциала U^{3+}/U^0 . Приведенные результаты [47] указывают на то, что благородные металлы и сплавы можно отделить от U и UO₂, оставив их в материале анода путем регулирования анодного потенциала.

Большой объем работы по изучению поведения ионов РЗЭ и урана в хлоридных расплавах был проведен Смоленским В.В. [48–52] с коллегами. В работах [48–49] описано катодное поведение ионов Dy(III) на W-инертных и Ga(Cd)-активных электродах в расплавленной эвтектике LiCl–KCl–CsCl при 350–650 °С. Установлено, что процесс электрохимического восстановления протекает в одну необратимую стадию. Аналогичным образом себя ведут ионы La(III) при выделении на инертных электродах из молибдена и жидкого галлия в расплавах NaCl–CsCl–LaCl₃ [50]. Полученные результаты указывают на то, что электрохимическая реакция $La(III) + 3e = La$ на инертном электроде представляет собой одностадийный необратимый процесс, который контролируется скоростью переноса заряда. В расплавах 3LiCl–2KCl в интервале температур 450–550 °С была исследована реакция катодного восстановления ионов Ce(III) [51]. Установлено, что на вольтамперограммах фиксируется только один катодный пик тока при потенциале $-3,19 \pm 0,10$ В и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале $-3,10 \pm 0,08$ В относительно хлорного электрода сравнения. Показано, что катодный процесс восстановления ионов церия необратим, протекает в одну стадию Ce(III)/Ce(0) и контролируется скоростью переноса заряда. Подробно было изучено поведение ионов урана (III) в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl в диапазоне температур 450–550 °С на кадмиевом и вольфрамовом электродах [52]. Был изучен механизм электрохимического катодного восстановления кадмия и влияние на процесс температуры, плотности катодного тока и продолжительности электролиза.

1.2 Свойства урановых сплавов, компонентами которых являются элементы, моделирующие ядерное топливо

Свойства урановых сплавов с компонентами отработавшего ядерного топлива, представляющие интерес для разработки технологии электролитического рафинирования, в открытых источниках содержатся в незначительном количестве. Основные публикации посвящены электрохимическому поведению компонентов системы при получении урановых сплавов в среде солевых расплавов. Также имеются работы [55–57], затрагивающие теплофизические характеристики, расчеты энергии Гиббса и энтальпии образования урановых сплавов. В работе Jang K. с сотрудниками [53] описано получение U–Fe сплава из расплавов LiCl–KCl–U₃O₈. В качестве источника ионов железа использовали FeCl₃. В процессе электроосаждения производились измерения методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии с разомкнутой цепью. Исследования показали, что восстановление ионов урана и железа проходит в одну стадию $U^{4+} \rightarrow U$, $Fe^{3+} \rightarrow Fe$, но при этом образуются интерметаллиды Fe₂U, FeU₆, что подтверждается пиками X1, Y1/Y2 на циклической вольтамперограмме (рисунок 2), а также рентгенофазовым анализом.

Подобным образом Zhong Y.-K. с сотрудниками [54] изучали механизм образования U–Mo сплавов в расплаве хлорида лития, только в данном случае катодом служила корзина из нержавеющей стали с оксидами MoO₃, UO₂, а анодом был графитовый стержень. При потенциале –0,4 В относительно платинового квазиэлектрода сравнения начиналось образование U–Mo сплавов, состоящих в основном из γ -фазы U–10Mo, U–8Mo. Механизм образования был тесно связан с присутствующими в системе ионами лития.

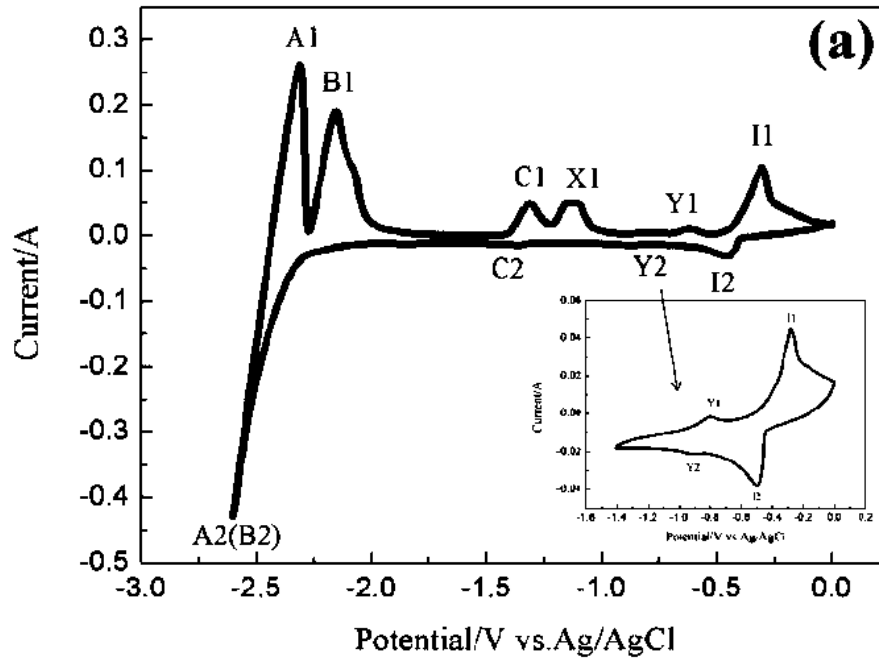


Рисунок 2 – Циклическая вольтамперограмма $\text{LiCl-KCl-U}_3\text{O}_8\text{-FeCl}_3$ при $550\text{ }^\circ\text{C}$ [53]

Чтобы лучше понять влияние палладия на фундаментальные свойства металлического урана в совместных сплавах Middlemas S.C. и сотрудники [55] измеряли различные параметры серии бинарных систем U-5Pd и U-10Pd . Были измерены температуры фазового перехода и энтальпии, удельные теплоемкости, коэффициенты температуропроводности и плотности в зависимости от температуры для ряда сплавов в бинарной системе U-Pd в диапазоне температур $26\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$. Добавление палладия привело к увеличению массовой доли UPd_3 , а также к существенному снижению как коэффициента температуропроводности, так и плотности, а также к небольшому снижению удельной теплоемкости образцов при большинстве измеренных температур. Следовательно, добавление 5 и 10 мас. % палладия к урану приводит к снижению значений тепловой проводимости на 23 и 40 %, соответственно, во всем диапазоне температур. Также были получены данные о теплофизических свойствах U-Pd сплавов [56], проведены расчеты энергии Гиббса, подтверждающие данные Pasad R. и сотрудников для интерметаллида UPd_3 [57].

В работе Kleуkamp Н. [57] представлены результаты фундаментальных термодинамических исследований поведения оксидных топливных стержней и их сплавов с продуктами деления. Kleуkamp Н. проводил расчет энергии Гиббса на основании ЭДС гальванических элементов с использованием твердых электролитов ($Zr(Y)O_2$, ThO_2 CaF_2). Данным методом, подробно описанном в [58], проведены измерения энергии Гиббса образования интерметаллидов: URh_3 , URu_3 , UPd_3 , UIr_3 , U_3Ru_5 , UPd_4 , UPt_5 , $U_{0,15}Pd_{0,85}$, UPt_2 , UPt_3 .

Электрохимическое поведение ионов урана и циркония в расплавах $LiCl-KCl$ представлено в работе Murakami Т. [59]. Измерения проводились методом циклической вольтамперометрии, потенциостатического электролиза и определения потенциала разомкнутой цепи. Анализ данных показал образование δ -фазы (U, Zr) при $-1,6$ В в системе $LiCl-KCl-UCl_3(0,13 \text{ мол. \%})-ZrCl_4(0,23 \text{ мол. \%})$, при этом выделение δ -фазы происходило совместно с металлическим цирконием. Также Murakami Т. с сотрудниками провели определение термодинамических свойств δ -фазы (U, Zr) в диапазоне температур от 426 до 565 °С и измерение активности урана в δ -(U, Zr) фазе.

Большую работу по изучению электрохимического поведения U-Zr и Gd-U-Zr сплавов в расплаве $LiCl-KCl-UCl_3$ провела группа ученых во главе Suddhasattwa G. [60]. Представлен равновесный потенциал сплава U-Zr равный $-1,46$ В, показанный на циклической вольтамперограмме (рисунок 3). На рисунке 3 видны пики $E_{1,a1}$ и $E_{1,a2}$, которые соответствуют растворению урана и циркония, при этом пик $E_{1,c1}$ связан с восстановлением $U^{3+} \rightarrow U^0$, а вот пик восстановления циркония на вольтамперограмме не обнаруживается.

Также в данной работе [59] уделено большое внимание анодной поляризации сплава U-Zr (рисунок 4). На графике показаны как экспериментальные данные, так и расчётные профили для различных значений эффективной площади электрода. Данная кривая очень похожа на кривую при измерении анодной поляризации сплава Gd-U-Zr (по заявлению автора, заменителя сплава U-Pu-Zr), что позволяет предположить возможность

использования сплава U–Zr в качестве модельного, при этом гадолиний может выступать аналогом плутония.

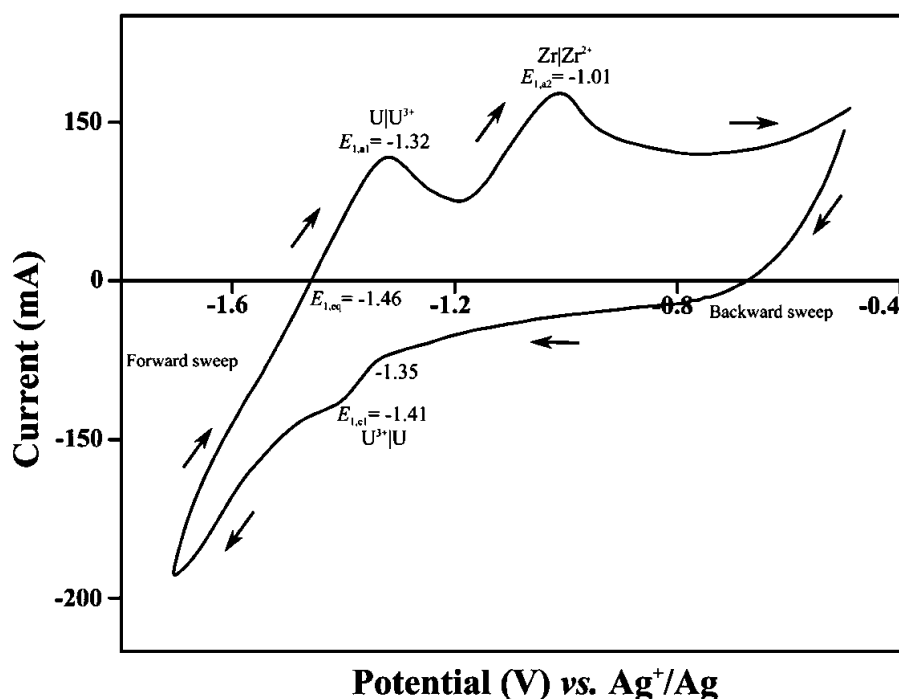


Рисунок 3 – Циклическая вольтамперограмма U–Zr в качестве рабочего электрода в электролите LiCl–KCl–UCl₃ [60]

Также в процессе проведения данного исследования было обнаружено, что электрохимическое растворение циркония из сплава Gd–U–Zr протекает медленнее, чем урана или гадолиния.

Работа Brukes D.E. [61] посвящена термодинамическим и теплофизическим свойствам сплавов, состоящих из урана, плутония и циркония с незначительными добавками америция и нептуния, а также редкоземельных элементов. Изучены системы U–22Pu–4Am–2Np–40Zr мас. % с добавками от 1,3 до 1,9 мас. % (La, Ce, Pr, Nd). Добавки редкоземельных элементов к основному сплаву оказывают минимальное влияние на присутствующие фазы при комнатной температуре и температуры фазового перехода, но влияют на энтальпии перехода. Показано, что переходы, связанные со сплавами U–Pu–Zr–Am–Np, очень хорошо коррелируют с предсказанными тройной диаграммой U–Pu–Zr [61].

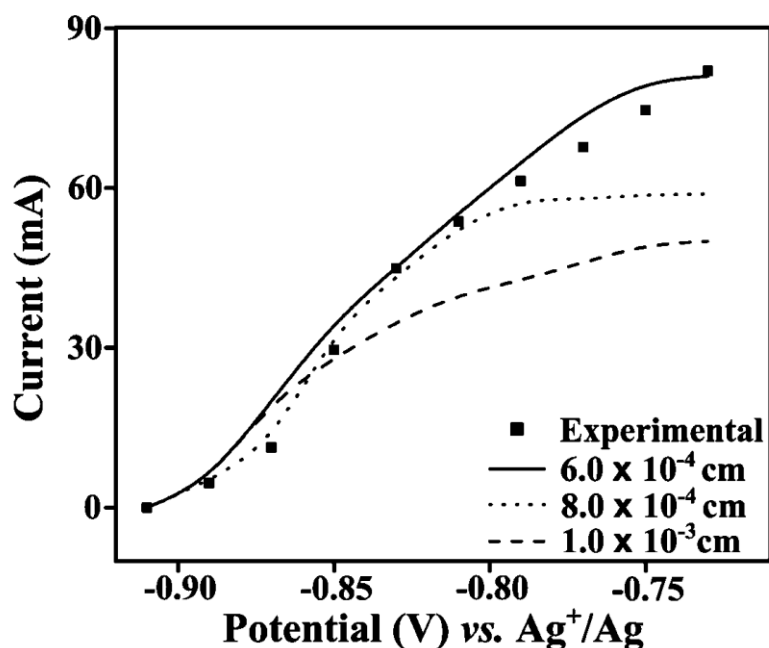


Рисунок 4 – Кривая анодной поляризации U–Zr сплава в LiCl–KCl–UCl₃ при температуре 550 °C [60]

В литературе представлены диаграммы состояния бинарных систем U–Pd, U–Ru, U–Rh [56, 62–63], соответственно. Представленные диаграммы состояния носят оценочный характер по причине различий между ними и экспериментальными данными. На подобные различия между экспериментами и представленными диаграммами указывали несколько авторов при изучении интерметаллидных соединений типа UMe₃ (Me=Pd, Ru, Rh) [64–66].

В работах Волковича В.А. [67] и Кесикопулоса В.А. [68] основное внимание уделено электрохимическому и термодинамическому изучению интерметаллида UPd₃. Показано, что коэффициент активности урана в интерметаллиде UPd₃ линейно возрастает с ростом температуры. Кроме того, в статье [67] показано, что потенциалы растворения интерметаллида UPd₃ в электролите LiCl–KCl–CsCl имеют начальное значение –1,95 В относительно хлорного электрода сравнения.

1.3 Электроосаждение урана на твердых катодах в солевых расплавах

В литературе имеется немного публикаций по электролитическому осаждению металлического урана на твердых катодах в среде солевых расплавов. Первая из них датируется 1930 годом [69], где Driggs F.M. и Lilliendahl W.C. продемонстрировали принципиальную возможность электрокристаллизации урана в расплавленной смеси хлоридов натрия и калия. В качестве источника ионов урана использовали его соединения UCl_4 и KUF_5 , в которых уран находится в степени окисления IV. При плотности тока 150 mA/cm^2 и $750 \text{ }^\circ\text{C}$ на молибденовом катоде получили дендритный осадок урана, содержащий в качестве основных примесей углерод, железо и кремний в количестве 600, 500 и 100 ppm, соответственно.

Позднее Kolodney M. [70–71] получал уран из расплава $NaCl-KCl-BaCl_2-UCl_3$ при различных условиях электролиза. Уран в этих исследованиях использовали в качестве имитатора плутония, так как плутоний отсутствовал в достаточных количествах. Катодом служила проволока из вольфрама диаметром 1 мм, которую погружали в расплав на 10 мм, а анод был изготовлен из графитового прутка диаметром 3 мм. Исследования проводились в широких диапазонах концентраций UCl_3 в солевой фазе и плотностей тока. Начальная концентрация трихлорида урана в расплаве варьировалась от 5 до 75 мас. %, а начальная плотность тока изменялась от 1 до 4 A/cm^2 . Во всех случаях на катоде выделялись дендритные осадки урана. Внешний вид типичного осадка представлен на рисунке 5. Уменьшение плотности тока приводило к увеличению размеров кристаллов. Минимальное количество примесей в катодных осадках и наиболее высокий выход урана по току зафиксированы в диапазоне концентраций 25–35 мас. % UCl_3 .

Обширные эксперименты по электрокристаллизации урана проводили в 50-е годы прошлого столетия в Аргонской национальной лаборатории Marzano C. и Noland R. [72]. Были опробованы два различных хлоридных электролита:

$\text{KCl}-\text{BaCl}_2-\text{UCl}_3$ и более легкоплавкая эвтектическая смесь на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$.

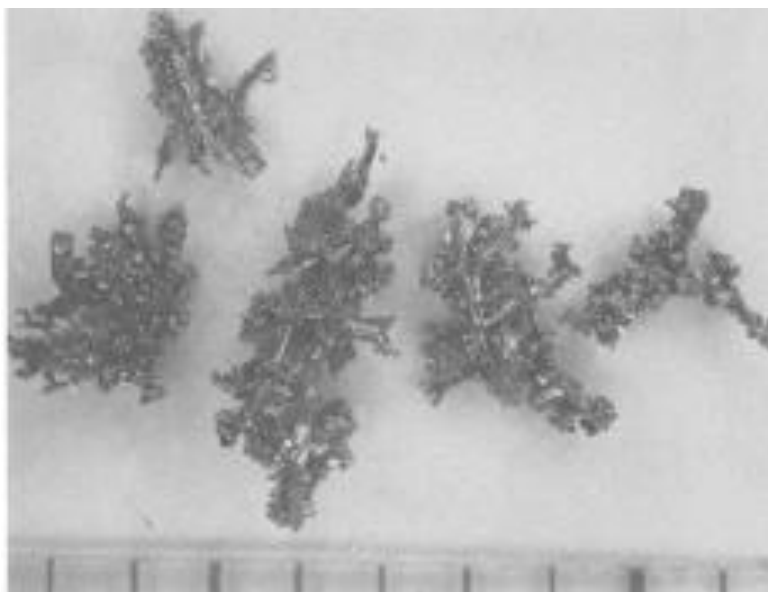


Рисунок 5 – Катодный осадок металлического урана [70], шаг шкалы 0,25 см

Уран осаждали на молибденовые и танталовые катоды различной формы, а в качестве анода использовали металлический уран в виде прутков или массивного тигля. При этом во всех случаях выход урана по току не превышал 61 %. На катоде в процессе электролиза выделялись дендритные осадки урана независимо от концентрации UCl_3 , плотности тока электролиза, природы и геометрии катода и анода, наличия вращения катода, введения в электролит зародышеобразующих добавок хлоридов цезия и свинца, понижения температуры жидкой фазы до температуры ее замерзания. Во всех вышеописанных случаях форма катодного осадка урана не изменялась, даже при замене трихлорида урана на его тетрафторид, а также при использовании импульсного и реверсивного токов. Авторы сообщали, что гладкий осадок урана образуется на катоде только в начальный момент электролиза, а его толщина не превышает 0,05–0,1 мм. Вместе с тем нужно отметить, что во время проведения экспериментов Marzano С. и Niland R. использовали исходные соли и атмосферу низкой чистоты, а для инициирования электроосаждения требовалось перенапряжение в 8–9 В.

Inman D. с сотрудниками [73] также фиксировали образование дендритных структур в процессе изучения электрохимических свойств системы U/UCl_3 в электролите $LiCl-KCl-UCl_3$. Их результаты свидетельствуют о том, что восстановление урана на молибденовом и вольфрамовом катоде при плотностях тока менее $0,1 \text{ A/cm}^2$ при $440-550 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит в одну трехэлектронную стадию с выходом по току близким к 100 %. На основании электрохимических измерений они предположили, что с увеличением плотности тока катодные осадки становятся мельче, что связано с вторичным восстановлением трихлорида металла металлическим литием. Данный вывод в ходе электрорафинирования экспериментально подтвержден не был.

В 1955 г. Niedrach L.W. и Glam A.C. [74] сделали сообщение об осаждении урана с использованием никелевых катодов и растворимого уранового анода. Эксперименты проводили в расплавах, содержащих $BaCl_2-UF_4$; $CaCl_2-UCl_3$; $CaCl_2-UCl_3$; $CaCl_2-UCl_3$ с различным содержанием компонентов, при температурах $900-1075 \text{ }^\circ\text{C}$. В ходе восстановления в данных условиях при плотностях тока от $0,1$ до $1,0 \text{ A/cm}^2$ образовывался легкоплавкий сплав уран-никель (эвтектическая точка — $740 \text{ }^\circ\text{C}$), загрязненный кальцием (особенно при высоком содержании последнего в электролите).

Antill J.E. и сотрудники [75] для рафинирования урана использовали расплав на основе электролита $3LiCl-2KCl$, содержащий 5–10 мас. % UF_4 , а процесс осаждения вели на вольфрамовом катоде. Полученные дендритные осадки преимущественно имели ориентацию в направлении (310). Для предотвращения замыкания образующихся дендритов с анодом авторы [75] применяли диафрагму, изготовленную из оксида бериллия.

Во Франции в Центре ядерных исследований (СЕА, Сакле) в 60-х годах прошлого века был проведен наиболее масштабный цикл экспериментальных работ по рафинированию урана в расплаве на основе $3LiCl-2KCl$ с использованием твердых катодов [76–78]. В предварительных опытах [76–77] поддерживали следующие параметры рафинирования: концентрация трихлорида урана в электролите – 30 мол. %, температура $450-500 \text{ }^\circ\text{C}$, катодная

и анодная плотность тока — $0,1 \text{ A/cm}^2$. При этом в ходе электролиза на тиглекатодe из молибдена образовывались дендритные осадки металлического урана [76–77]. В более поздней работе [78] французскими авторами описано проведение рафинировочных экспериментов в ванне, рассчитанной на получение 1000 кг рафинированного урана в год (рисунок 6) с использованием сферического расположения анодного материала и соответствующей формы электрического поля. Катодный продукт, получаемый за 1 цикл, имел массу 5–10 кг, причем образующиеся дендритные осадки (длиной от 2 до 100 мм, сечением от 0,01 до 10 мм²) были чрезвычайно пирофорны. Величина катодного выхода по току составляла 65–70 % с учетом образующегося покрытия толщиной до 3 мм и общим объемом до 10 %. Содержание большинства металлических и неметаллических примесей в полученном продукте не превышало их предел обнаружения (5–20 ppm). Следует отметить, что для рафинирования был взят достаточно чистый исходный уран. Основными примесными элементами являлись компоненты электролита: K — 50–100 ppm, Li — 30–50 ppm, Cl — 100–300 ppm. Авторами показано, что данные примеси могут быть эффективно удалены в ходе последующего вакуумного переплава урана.

Переработка полученного французскими учеными катодного материала была организована гидрометаллургическим способом [78]. Основную массу электролита растворяли в разбавленном растворе азотной кислоты, просеивали через сито с размерами пор 0,175 мм, далее последовательно промывали осадок водой и этиловым спиртом, а затем сушили под вакуумом и хранили в специальных емкостях в атмосфере аргона.

Исследование [76–78] является наиболее детальной и полной проработкой процесса выделения урана на твердом катоде, выполненного в рамках реализации гальваностатического режима процесса электролиза. Однако отработанный режим позволил получать осадки только дендритной морфологии при относительно невысоких показателях выхода по току.

Отработке режимов получения осадков иной морфологии посвящено исследование специалистов из Аргонской национальной лаборатории, в которой в 80-х годах прошлого столетия в рамках выполнения проекта по реализации переработки ОЯТ Integral Fast Reactor (IFR) проводилось детальное изучение возможностей формирования однородных и не содержащих дендритов осадков урана методом электроосаждения из расплавленных солей [79].

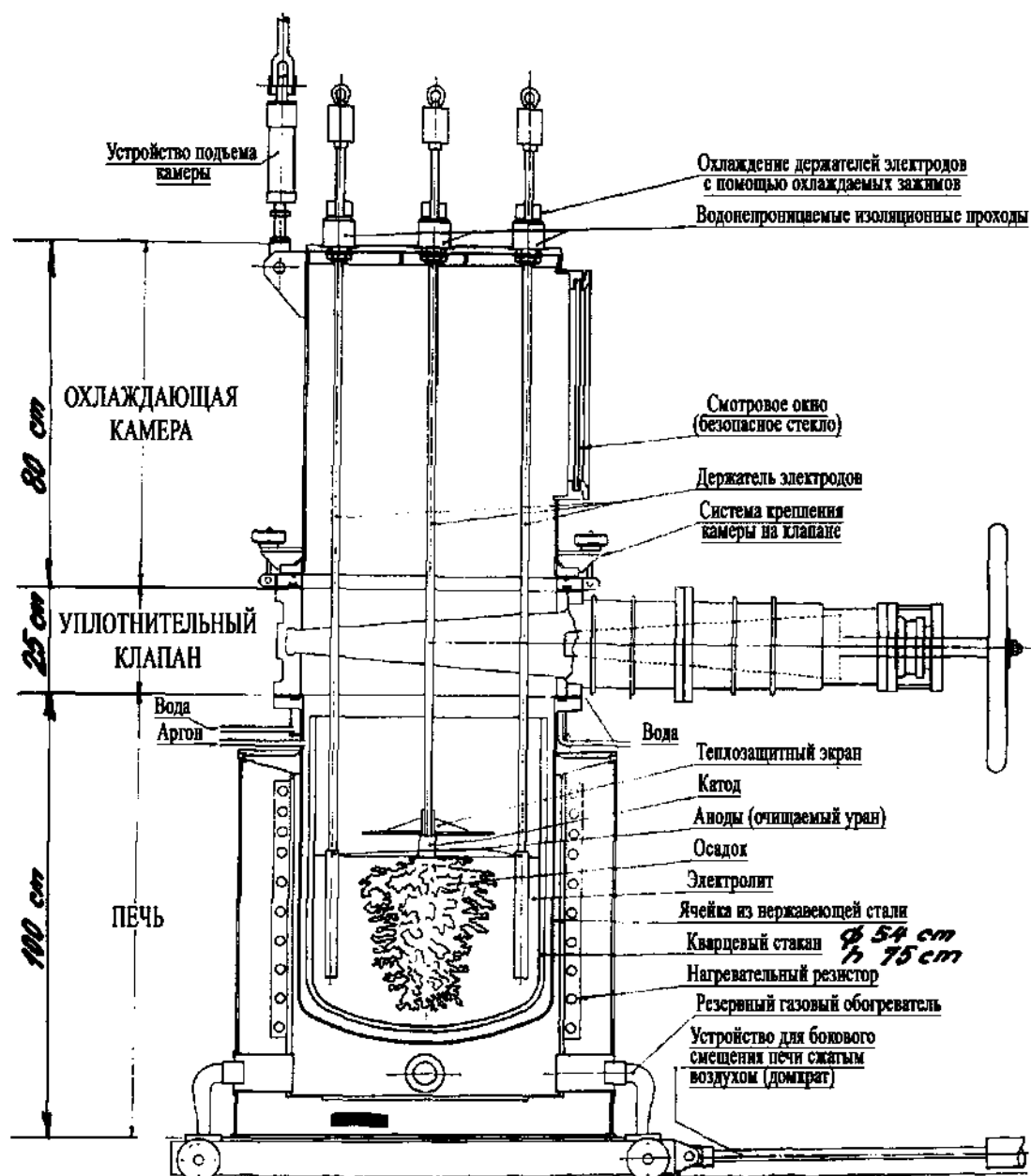
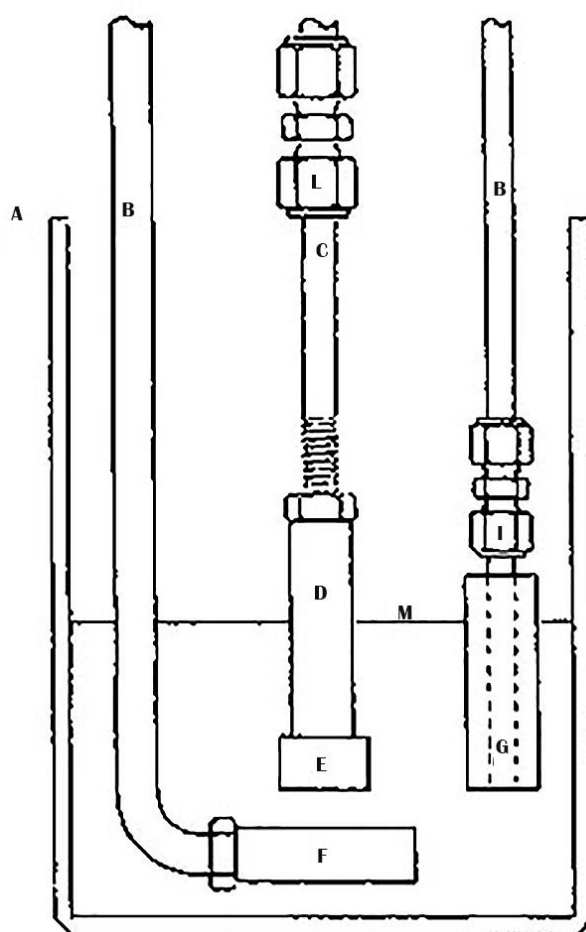


Рисунок 6 – Схема полупромышленного электролизера для рафинирования урана [78]

Электроосаждение урана осуществляли в расплавленных галогенидах, содержащих трихлорид урана и хлоридно-фторидных расплавах, содержащих тетрафторид урана, в интервале температур от 440 до 560 °С.

На первом этапе работы [79] были исследованы условия катодного восстановления урана из расплава на основе эвтектики $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, содержащей 20 мас. % UCl_3 с использованием подложек из тантала, никеля, алюминия, железа, меди и нержавеющей стали. Анодом являлись диски из чистого урана, которые крепились на токоподводах из нержавеющей стали.

Конструкция данного типа ячейки приведена на рисунке 7.



А – стальной тигель, В – токоподвод к урановому аноду, С – токоподвод к катоду, D – алундовая трубка-изолятор, E – катод, F – урановый анод, G – урановый квазиэлектрод сравнения, H – уровень электролита, I – коннекторы

Рисунок 7 – Схема ячейки для получения компактных осадков в ходе рафинирования урана с приложением линейного силового поля [79]

Анализ хроноамперограмм выявил образование экстремумов на вольтамперных зависимостях при потенциале свыше 50 мВ относительно уранового электрода сравнения. Данную деполяризацию американские ученые связали с разрастанием катодного осадка дендритной морфологии. Изменение максимальных токов (I) по мере варьирования потенциалов осаждения (V) подчинялось следующему эмпирическому уравнению:

$$I = I_0 \cdot [\exp(\alpha_a \cdot F \cdot (V - V_r) / RT) - \exp(-\alpha_c \cdot F \cdot (V - V_r) / RT)] \quad (1)$$

где V_r , I_0 , α_a , и α_c представляют собой предполагаемые значения равновесного потенциала, тока обмена, анодного и катодного коэффициентов переноса в предположении лимитирования электродного процесса стадией «разряд-ионизация». Данное положение не является однозначным в связи с представленными рассчитанными значениями для температуры 440 °С: $V_r=10$ мВ, $\alpha_a=0,59$, $\alpha_c=1,77$, $I_0=240$ мА/см². Последнее значение представляется явно заниженным с позиции анализа типичных значений токов обмена в расплавленных солях, в связи с чем исходное положение об электрохимическом контроле разряда урана не является однозначным. Однако никаких экспериментальных проверок сделанных гипотез в отчете [79] не приводится. Анализ влияния материала электрода на качество и морфологию получаемых катодных осадков также отсутствует в данном документе. В конструкции этой электрохимической ячейки, по мнению авторов [79], также апробирована возможность использования пульсационных наложений напряжения на рабочий электрод для получения осадков. В специальном эксперименте на дисковый электрод накладывался определенный потенциал в течение 20 мин, после которых следовала пятиминутная бестоковая пауза. Степень образования дендритов оценивали по длине d (в мм) самого большого дендрита, а средняя плотность тока рассчитывалась из общего накопленного заряда во время эксперимента. Измерение величины токовых импульсов, согласно мнению авторов, является хорошим способом определения заметного образования

дендритов, поскольку в результате увеличения площади поверхности электрода при контролируемом потенциале происходит увеличение тока. Образование дендритов было диагностировано в течение 20 мин, о чем свидетельствовало повышение тока на 10 % и выше. Авторами [79] представлена формула, связывающая величину d с параметрами электролиза: потенциалом осаждения покрытия V_2 — от -25 до -250 мВ, временным диапазоном включений/выключений электрического тока (скважность) r — от 1 до 11, длительностью пульсаций приложения электрического тока τ — от 0,1 до 1,0 мс:

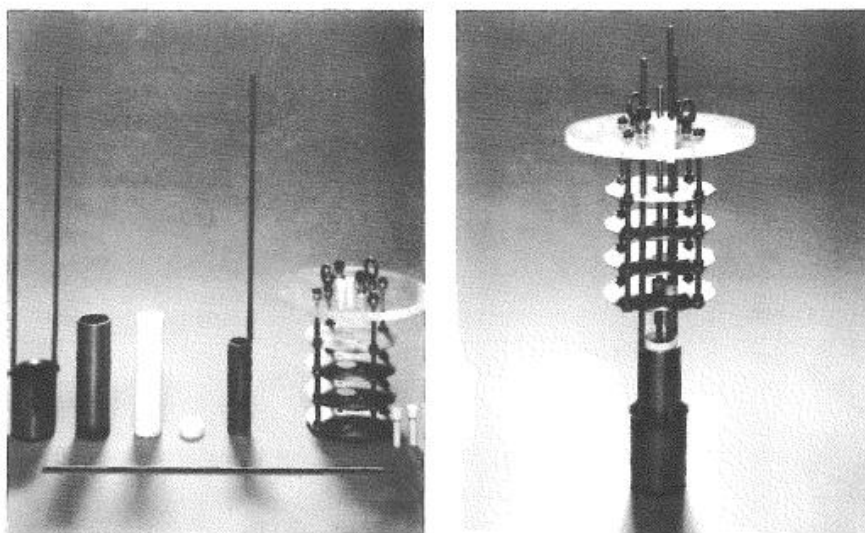
$$d = 0,339 + 22,222 \cdot |V_2| + 0,556 \cdot \tau - 0,2 \cdot r \quad (2)$$

Данные результаты свидетельствуют, что для уменьшения размера дендритов следует увеличивать период повторения импульсов при уменьшении потенциала осаждения и длительности пульсаций, причем, по мнению американских ученых, наибольшее значение имеет параметр V_2 . На наш взгляд, в данной работе отсутствуют экспериментальные обоснования сделанных выводов и в данном контексте полагаться на представленные результаты не представляется возможным.

Подтверждением вышесказанного тезиса являются представленные результаты, полученные для электролитов иного состава. Тройная эвтектическая композиция, содержащая 12,0 мол. % (42,4 мас. %) UCl_3 , 29,5 мол. % (12,8 мас. %) $LiCl$, и 58,5 мол. % (44,8 мас. %) KCl была использована для демонстрации возможности осаждения урана на поверхности большой трубы в специально разработанной двухэлектродной ячейке коаксиального типа [79]. В данной конструкции электролит помещали в алундовый тигель диаметром 4 см, который был установлен в охранный тигель из нержавеющей стали. Катод площадью 101 см² был изготовлен из никелевой трубы с внешним диаметром 3,18 см, внутренним диаметром 2,54 см, длиной 12,7 см. Расположенный коаксиально урановый стержень диаметром 0,79 мм с изолятором из нитрида бора выполнял роль катода. Внешний вид экспериментальной ячейки представлен на рисунке 8.

В таком случае инициализацию процесса зародышеобразования с помощью электролиза в режиме пульсационного осаждения авторы не проводили, так как использовались токи величиной около 100 А. При этом в ходе пропускания 10 А·ч электрического тока на внутренней поверхности трубы сформировалось покрытие толщиной 0,15 мм.

За исключением некоторых дендритов, качество сформированного на никелевом трубчатом катоде осадка было таким же хорошим или немного лучше, чем полученного в ходе использования пульсационных режимов. Различия в расстояниях анода и катода также являлись актуальными, как и различная подготовка поверхности материалов.



7

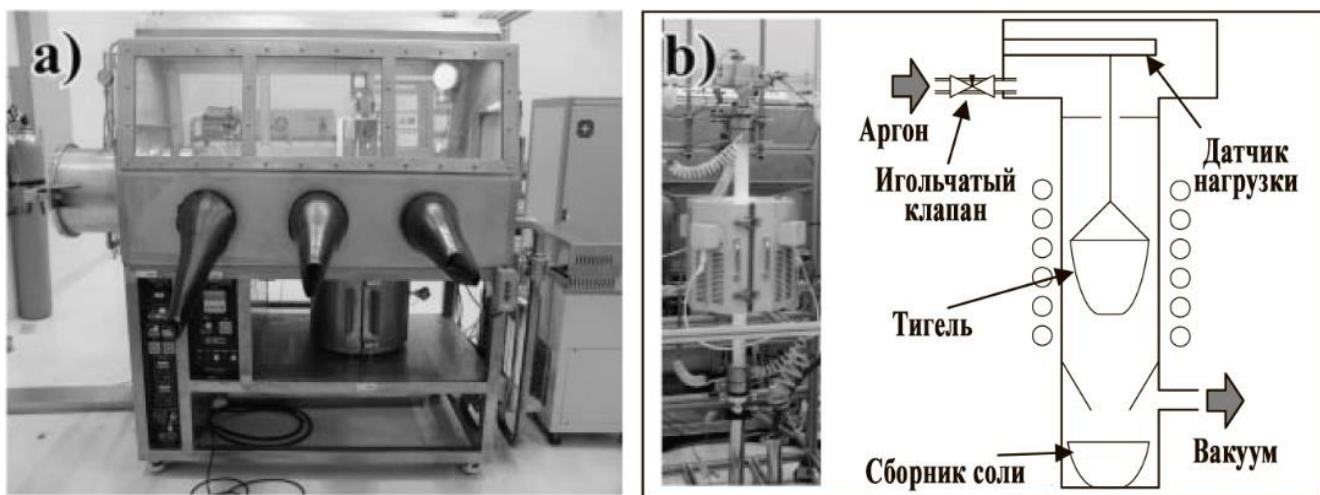
Рисунок 8 – Схема ячейки для получения компактных осадков в ходе рафинирования урана с приложением коаксиального силового поля [79]

Данные результаты были учтены в ходе планирования экспериментов по электролитическому выделению урана с целью получения осадков различной морфологии.

Еще одна попытка исследования процесса электролитического выделения урана на твердом катоде была предпринята в 2005–2008 годах учеными Корейского исследовательского института атомной энергии KAERI [80–82] в рамках работ по созданию пирохимической схемы переработки ОЯТ. Во всех

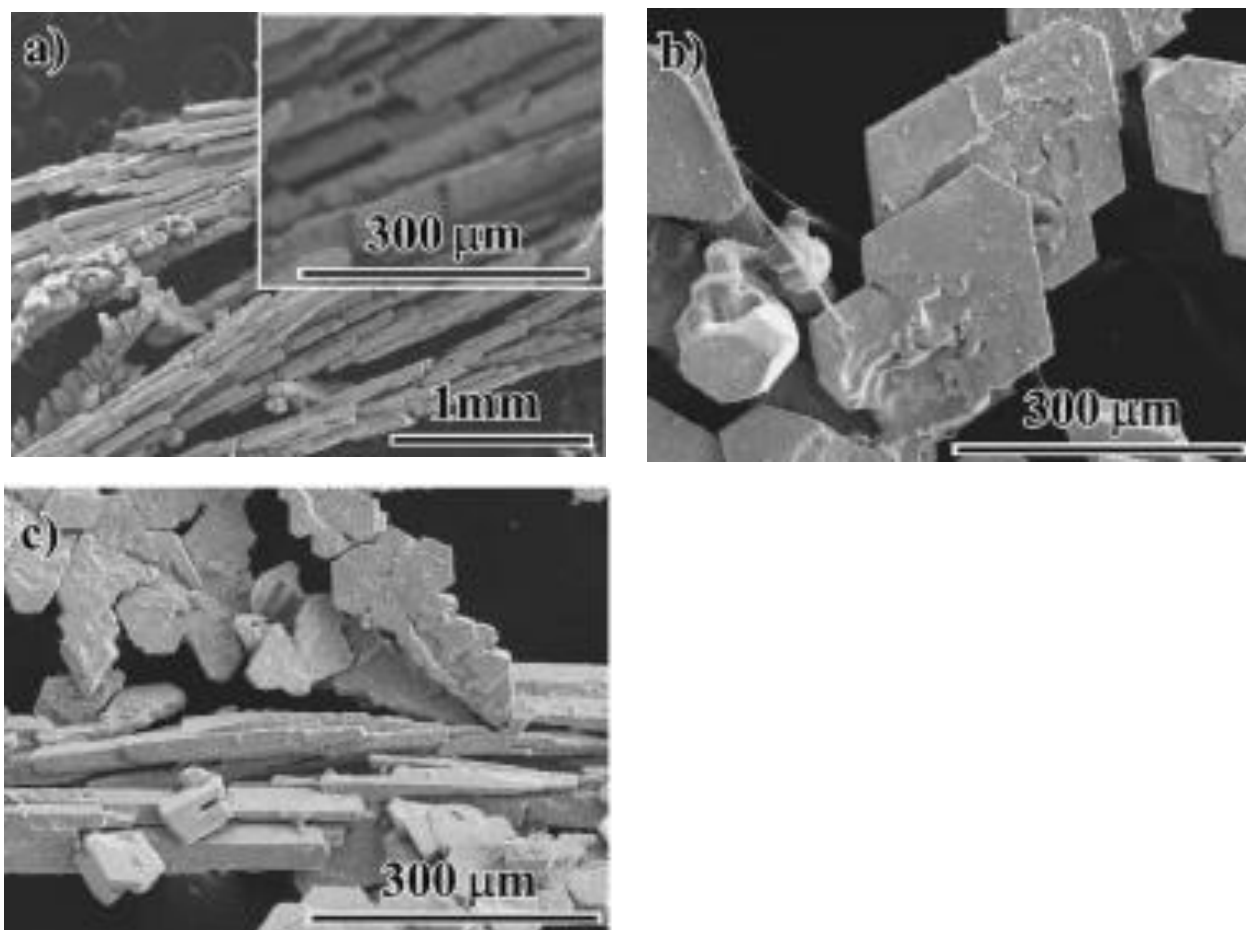
опытах процесс электролитического выделения осуществляли в расплавах на основе эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$. Эксперименты проводили в ячейке, установленной в перчаточном боксе с инертной атмосферой (рисунок 9).

На первом этапе [80] в качестве катода использовали нержавеющую сталь 304L, а электролиз вели в потенциостатическом режиме относительно железного квазиэлектрода сравнения при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и начальной концентрации трихлорида урана в расплаве 9 мас. %. Катодные осадки имели дендритоподобную структуру, однако их морфология изменялась в зависимости от плотности тока. При плотностях тока ниже 50 mA/cm^2 образовались нитеподобные дендриты (рисунок 10, а), а осаждение шло с малой скоростью. При плотностях тока $100\text{--}300\text{ mA/cm}^2$ формировались ромбоподобные пластины (рисунок 10, б), а увеличение плотности тока свыше 400 mA/cm^2 (рисунок 10, с) приводило к снижению их количества. Сплавообразования с материалом катода зафиксировано не было. Значение выходов по току в исследовании [80] не приведены.



а – перчаточный бокс, б – катодная сборка

Рисунок 9 – Схема установки для электролитического выделения урана в KAERI [80]



Катодные плотности тока: а – 50 мА/см², б – 100–300 мА/см², с – 400 мА/см²
 Рисунок 10 – Катодные осадки урана различной морфологии [80]

Последующие разработки корейских ученых были посвящены использованию в качестве катода различных марок графита. В данных работах авторы [81–82] вводят понятие «коэффициент прилипания» равный отношению массы извлеченного катодного осадка к теоретически рассчитанной массе осаждаемого металла. Фактически эта величина представляет собой промышленный выход по току для процесса катодного осаждения урана. Согласно данным [81] при катодной плотности тока 30 мА/см² данная величина составляла 0,6 или 60 %. При увеличении плотности тока до 100 мА/см² величина извлечения металла упала до 6 %, что явилось основой последующей разработки концепции самоочищающегося катода [82]. Наблюдаемые явления объяснены авторами [81] образованием интеркаляционных соединений.

В наиболее детально проработанном исследовании [82] сотрудники KAERI проводили электролитическое осаждение урана при 500 °С, начальной

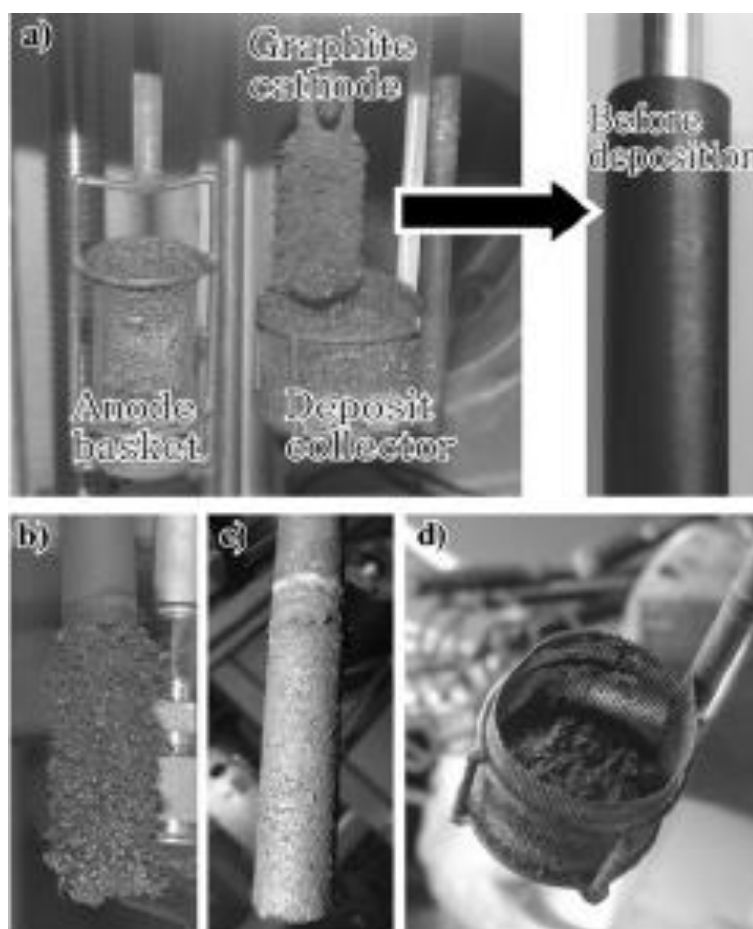
концентрации трихлорида урана в расплаве 9 мас. % и плотности тока 130 мА/см² на той же установке с использованием графитовых катодов от различных производителей. Основной целью экспериментов был поиск катодного материала, обеспечивающего более полное отделение катодного осадка.

Схема установки представлена на рисунке 11.

Величина «коэффициента прилипания» изменялась от практически нулевых значений до 0,8–0,9 в зависимости от плотности графита и механических свойств (практически для всех образцов данный показатель увеличивался по мере роста плотности и предела прочности при изгибе). В зависимости от типа графитового катода изменялось и содержание углерода в катодном металле, которое составляло от 300 до 1000 ppm. На наш взгляд, подобная концентрация углерода в металле достаточно высока для последующего использования в качестве ядерного топлива.

Представляет интерес изучение влияния типа графитового электрода на морфологию катодного осадка. Авторы [82] отмечают, что в случае марок графита (FE-250 и ED-3), характеризующихся низкой плотностью и хрупкостью, образуется порошкообразный осадок (рисунок 12: а, с). При использовании более плотного и прочного графита (G-347, EX-50, и EDM-3), то есть в случаях, когда «коэффициент прилипания» был высокий, образуются ромбические кристаллы (рисунок 12: b, d, e).

Подобные явления могут быть объяснены с позиции роста кристаллов в ходе электролиза – лучше удерживающиеся осадки находятся на катоде большее время, следовательно, образовавшиеся на них зародыши имеют тенденцию к росту. Вместе с тем это не объясняет формирование достаточно крупных кристаллов в случае графита марки FE-250 (рисунок 12, а). С нашей точки зрения, в данном случае определяющим фактором является большая пористость графита. На приведенных в работе [82] фотографиях поверхности катодного графита FE-250 после катодного восстановления видно, что по сравнению с другими марками материал имел более пористую структуру.

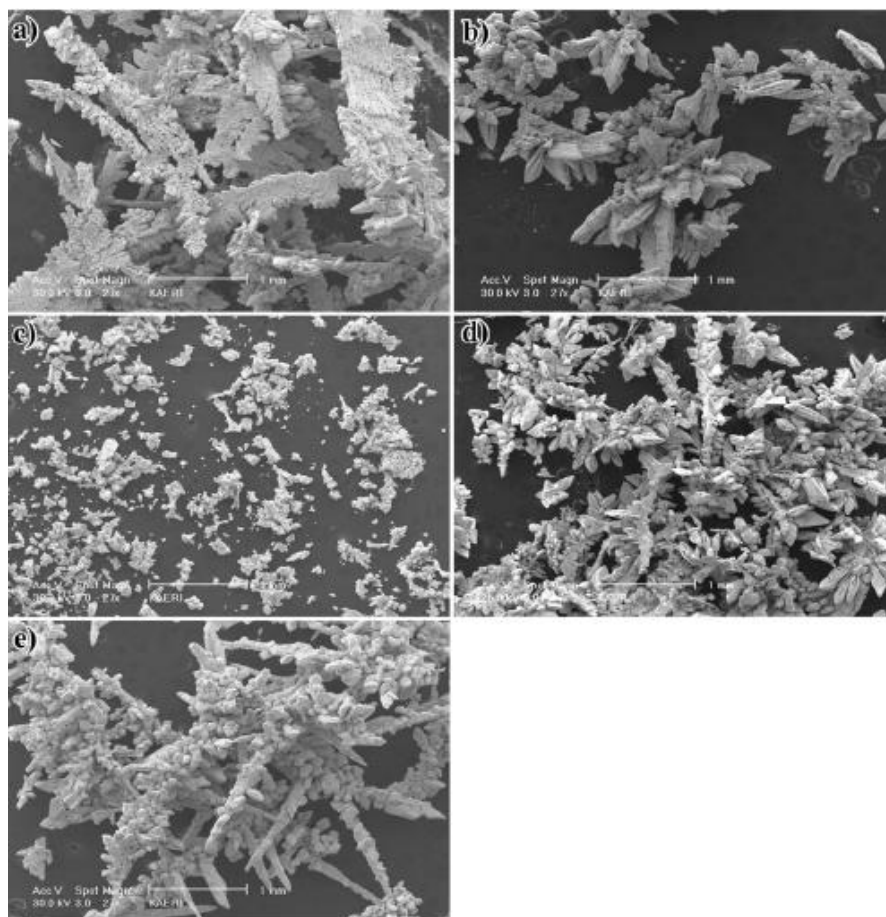


а – конфигурация электродов в ячейке с образцом графитового катода, б – катодный осадок на электроде EDM-3 с высокими самоочищающимися свойствами, с – катодный осадок на электроде FE-250 с низким самоочищающимся эффектом, d – катодный продукт в сборнике
 Рисунок 11 – Схема установки для электролитического выделения урана с самоочищающимся графитовым катодом [82]

При этом реальная катодная плотность тока отличалась от заданной, вследствие чего поменялась морфология катодного осадка. Анализ представленных корейскими учеными данных позволил сделать еще один важный вывод — морфология катодного осадка может меняться в зависимости от времени электролиза, то есть от удельного количества пропущенного электричества.

Более поздние исследования [83] подтвердили ранее описанную одностадийность реакции U^{3+}/U^0 и ее зависимость от массопереноса [28–29]. В расплаве $LiCl-KCl-UCl_3$ было исследовано влияние температуры, материала

катода, плотности тока на эффективность электровыделения урана и его морфологию.



Марки графита: а – FE-250, б – G-347, в – ED-3, д – EX-50, е – EDM-3
Рисунок 12 – Катодные осадки урана, полученные на различных графитовых электродах [82]

Повышение температуры способствует образованию длинных урановых дендритов. Катодная плотность тока также влияет на морфологию катодных осадков. Высокая катодная плотность тока приводит к образованию крупномасштабных и многомерных дендритов урана, в то время как низкая плотность тока способствует образованию игольчатого или ленточноподобного осадка урана.

Эти результаты подтверждаются в работе [84], которая посвящена определению предельных токов выделения урана из расплавов LiCl-KCl-UCl_3 . При концентрации UCl_3 в электролите 2 мас. % и температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ предельная

плотность тока составляет $0,05 \text{ A/cm}^2$, при повышении температуры до $650 \text{ }^\circ\text{C}$ предельная диффузионная плотность тока достигает $0,11 \text{ A/cm}^2$. Эти данные показывают, что процесс электровосстановления урана зависит от температуры процесса и контролируется диффузией.

1.4 Электролитическое выделение компонентов ОЯТ на твердых катодах в среде солевых расплавов

Проблема электролитического выделения урана как способа переработки ОЯТ в литературе представлена недостаточно, что подтверждается литературным обзором, выполненным Willit J. L. [85]. Весь объем исследований можно условно разделить на две большие группы: электролитическая переработка ОЯТ с выделением продукта либо на твердом, либо на жидком катоде. Большой объем работ по электролитическому выделению актинидов из ОЯТ в расплавленных хлоридных солях с использованием твердых алюминиевых катодов был проведен авторами работ [86–88].

Sousek P. с коллегами [86] производили электроочистку расплавленной хлоридной соли от актинидов, включая продукты деления с использованием твердых алюминиевых катодов. Уран был извлечен из расплавов LiCl-KCl , содержащих UCl_3 и смесь $\text{UCl}_3\text{-NdCl}_3$, в которой его концентрация снизилась с 1,7 до 0,1 мас. % без совместного осаждения неодима. Хотя максимальные применимые плотности тока были относительно низкими, результаты являются перспективными, демонстрирующими высокие выходы по току и селективность используемого метода.

Большой технологический уклон имеет работа [88], в которой также использовали алюминиевые катоды, но при этом источником актинидов являлся анод из U-Zr или U-Pu-Zr сплава. Эксперименты проводили при постоянном токе при контроле потенциала на требуемом уровне, что позволило избирательно осаждать актиниды (в основном уран), в то время как лантаноиды оставались в солевом расплаве.

Задачу по разделению урана и плутония на твердом инертном вольфрамовом катоде в расплавленной смеси LiCl–KCl изучали авторы работы [89]. Они показали, что стандартный потенциал U^{3+}/U^0 на 0,31 В более положителен, чем у Pu^{3+}/Pu^0 . Концентрацию U^{3+} варьировали в диапазоне 0,11–0,66 мас. %, в то время как концентрацию Pu^{3+} поддерживали на уровне приблизительно 2,9 мас. %. Было показано, что металлический Pu может быть эффективно осажден вместе с U при концентрациях U^{3+} ниже 0,2 мас. %.

Более широко изучен вопрос электролитического выделения актинидов с использованием жидкого токоподвода. Большинство работ проводилось в среде расплавленной эвтектики LiCl–KCl с использованием кадмиевого катода как основного для выделения актинидов [88–91, 94]. В части работ использован железный катод на первой стадии, в то время как вторая стадия производилась на кадмиевом катоде [92–93, 96]. В основном исследователями освещены вопросы электролитического выделения актинидов из отработавшего ядерного нитридного топлива [88, 90, 92], но есть и сведения об изучении процессов переработки топлива от реакторов типа Магнокс [4].

Галашев А.Ю. [91] представил обзорную работу, в которой рассмотрел три основных направления, посвященные электролитическим методам. Это электроосаждение и электрорастворение с использованием твердых и жидких электродов, а также массоперенос в фазах, присутствующих во время электролиза. В рамках этого обзора был оценен состав облученного металлического топлива. Работа подтверждает возможность разделения актинидов и лантаноидов.

В работе [6] имитаторы ОЯТ использовались в виде твердых продуктов деления: UN+Mo (Mo = 2,84 мас. %), UN+Pd (Pd = 4,6 мас. %) и (U, Nd)N (NdN = 8,0 мас. %). Исследования проводили в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl с 0,54 мас. % UCl_3 с целью оценки влияния продуктов деления на растворение нитридов актинидов и поведение продуктов деления при электролитической переработке отработавшего нитридного топлива. После электролиза при постоянном анодном потенциале 0,65–0,60 В

относительно Ag/AgCl , большая часть UN была растворена на аноде в виде UCl_3 в расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}$. Уран был восстановлен на жидком Cd-катоде во всех образцах. Кроме того, неодим растворялся на аноде и накапливался в $\text{LiCl}-\text{KCl}$ в виде NdCl_3 , в то время как молибден и палладий не растворялись, а оставались в материале анода.

Для процесса электроочистки расплавленной соли Sakamura Y. и коллеги [92] исследовали новый подход к извлечению трансурановых элементов из расплавленной соли в жидкий кадмий с использованием металлического урана в качестве восстановителя. Экспериментально было продемонстрировано, что плутоний и америций могут быть извлечены из расплава $\text{LiCl}-\text{KCl}$ в жидкий кадмий.

Идею использования комбинации твердого и жидкого катода расширили в работе [93]. После измерения зависимости поляризации от концентрации, уран подвергали электроосаждению либо на твердом железном катоде, либо на жидком кадмиевом катоде. Конструкция и условия эксплуатации катода были улучшены для получения гораздо большего количества осадка, что привело к извлечению 732 г дендритного урана на одном твердом катоде и 232 г урана в 2344 г жидкого кадмиевого катода. Поведение электроосаждения редкоземельных элементов с ураном наблюдалось для жидкого кадмиевого катода и было обнаружено, что оно соответствует локальному равновесию между солевым электролитом и катодом.

Работы [94–95] посвящены растворению металлического отработавшего топлива в расплавленной эвтектической смеси $\text{LiCl}-\text{KCl}$. В первом процессе уран селективно собирается на твердом железном катоде; плутоний и второстепенные актиниды затем извлекаются одновременно с использованием жидкого Cd-катода. Второй процесс основан на электроочистке в расплавленной смеси $\text{LiCl}-\text{KCl}$ с использованием реакционноспособного твердого алюминиевого катода. Топливо электрохимически растворяется в расплаве носителя, образуя смесь актинидов и ионов продуктов деления. Все актиниды

селективно извлекаются вместе из расплава путем осаждения на твердых алюминиевых катодах в виде сплавов актинид–алюминий.

Последовательное проведение электролиза показано в работе [96] в ванне с расплавленной эвтектической смесью LiCl–KCl. Варьировалась плотность тока, состав расплавленной соли и другие параметры. U–Pu сплавы, содержащие небольшое количество америция, растворяли один за другим на аноде и одновременно U-дендриты или U–Pu–Am сплавы извлекали на железном катоде или в жидком кадмиевом катоде, соответственно. Выход по току, в основном, составлял 100 %. Коэффициенты разделения U/Pu и Am/Pu в жидком кадмии находились в пределах 1,69–1,74 и 0,66–0,78, соответственно.

В работе [97] было уделено внимание морфологии и характеристикам дендритов урана. Для изучения морфологических закономерностей роста и анализа поверхностного элементного состава образцов по каждому параметру использовался сканирующий электронный микроскоп с возможностью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Морфологии, обнаруженные при самом низком перенапряжении 25 мВ, демонстрируют ромбовидную, листовидную геометрию с сильной пористостью и изъязвлениями. При 50 мВ изъязвление, по-видимому, уменьшилось, и морфология приобретает ориентацию стебля и листа или стебля и луковицы. Морфология более высоких перенапряжений (100 мВ, 200 мВ) очень похожа на морфологию при 50 мВ, но также кажется гораздо более случайной и хаотичной по ориентации, с увеличением точечной коррозии и пористости по сравнению с образцами, полученными при 50 мВ.

Выводы по главе 1

1. Анализ литературных данных показывает, что выполнены довольно обширные электрохимические исследования поведения урана в расплавленных солевых электролитах. В расплавах на основе 3LiCl–2KCl уран находится в виде ионов U(III) или U(IV), реакция перезаряда U(IV)→U(III) обратима, а

электроосаждение урана идет по реакции $U(III) \rightarrow U(0)$ без дополнительных промежуточных стадий. Также имеются частичные данные об электрохимическом поведении продуктов деления в расплавах на основе $3LiCl-2KCl$, в основном они касаются РЗЭ и благородных металлов.

2. Среди небольшого количества работ, посвященных процессу электролитического осаждения урана на твердый катод, следует выделить работы французских [76–78] и корейских [80–82] ученых, в которых содержатся подробные сведения о возможных конструкциях электролизеров, использованных конструкционных материалах и параметрах процессов выделения урана на твердых катодах. Несовпадающие выводы о морфологии образующихся осадков и выходах по току требуют экспериментальной проверки и уточнения.

3. Из данных, представленных в работах [87–88] по выделению урана из электролитов, содержащих продукты деления, следует важный вывод о возможности избирательного выделения урана на катод из электролита, содержащего ионы неодима и других лантаноидов. Факт накопления ионов неодима в электролите при анодном растворении твердых композиций, содержащих уран, палладий, молибден и неодим, подтвержден в работе [6]. Молибден и палладий не переходили в электролит, а оставались в материале анода.

4. Обзор литературы позволил выделить основные методы исследования, наиболее перспективные солевые среды (на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия). Для детального изучения электролитического выделения урана определены наиболее значимые параметры процесса, такие как плотность тока, температура процесса, удельное количество пропущенного электричества, концентрация урана в электролите, влияющие на выход по току и структуру катодных осадков.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Подготовка исходных веществ

Корректность электрохимических исследований и их интерпретации в существенной степени зависит от чистоты используемых солей. Прежде всего наличия оксидных и гидроксидных соединений исследуемых элементов, появление которых связано с протеканием нежелательных процессов окисления и гидролиза в случае контакта электролита с кислородом и влагой воздуха. В этой связи особое внимание было уделено подготовке используемых в экспериментах реагентов, таких как соли-растворители, образцы металлов и их соединений, хлор, хлороводород и аргон.

2.1.1 Подготовка хлоридов щелочных металлов

В качестве солевого расплава-растворителя, взятого за основу в настоящей работе, была использована эвтектическая смесь хлоридов лития и калия, которая имеет наименьшую температуру плавления (354,8 °С) [98] среди двойных смесей хлоридов щелочных металлов.

В экспериментах использовали хлорид калия (ООО «МЗРХ», ГОСТ 4234-77, ХЧ) и хлорид лития (Acros Organics, безводный, чистота 99+ %). Температуры плавления индивидуальных хлоридов составляют 612,85 °С и 772,85 °С для LiCl, KCl, соответственно [98].

Приготовление хлорида калия проводили в кварцевой ячейке. Здесь и далее использовали шахтную печь с карбид-кремниевым электронагревателем. Управление нагревом осуществляли с помощью системы «ТЕРМОДАТ», которая работает по ПИД закону с управляющей и контрольной кабельной термопарой типа хромель-алюмель. Использование такого оборудования позволяет регулировать температуру с погрешностью $\pm 2,5$ °С. Хлорид калия высушивали в течение двух часов под вакуумом при начальной температуре 200

°С. Температуру во время сушки постепенно увеличивали с шагом 100 °С через каждый час до точки плавления хлорида калия. Затем соль выдерживали в атмосфере инертного газа аргона при температуре 820 °С, продувая в течение трех часов через расплав хлороводород для перевода оксидных и гидроксидных соединений в хлориды.

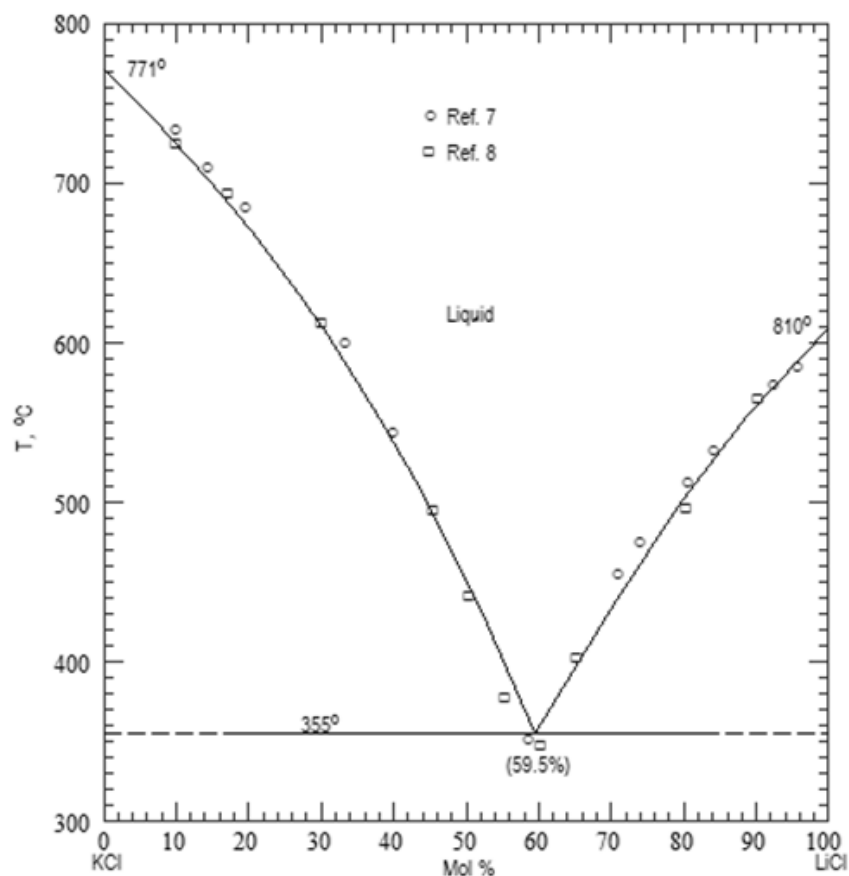


Рисунок 13 – Диаграмма плавкости системы KCl–LiCl [98]

Для удаления избытка растворенного хлороводорода расплав выдерживали под вакуумом в течение часа. Подготовленную таким образом соль разливали в предварительно прокаленные термостойкие тигли из корунда (КТВП-1, ТУ 1595-080-05802299-2009), полученные плавы охлаждали в эксикаторе под вакуумом до комнатной температуры.

Газообразный хлороводород получали действием концентрированной серной кислоты (ГОСТ 4204-77, ХЧ) на плавленный хлорид натрия (ООО «МЗРХ», ГОСТ 4234-77, ХЧ). Для удаления следов влаги получаемый

хлороводород пропускали через концентрированную серную кислоту. Для вытеснения воздуха из ячейки и коммуникаций перед опытом осуществляли продувку всей системы хлороводородом в течение получаса.

Приготовление хлорида лития осуществляли подобным образом в кварцевой ячейке. Соль подвергали сушке при температуре 200 °С в течение 3 часов, затем плавил в атмосфере инертного газа аргона при температуре на 50–100 °С превышающей точку плавления. В течение 5 часов через расплав пропускали хлороводород и газообразный хлор. Для удаления избытка растворенных газов расплав выдерживали под вакуумом в течение часа. Подготовленную таким образом соль разливали в предварительно прокаленные термостойкие тигли из корунда, полученные плавы, охлаждали в эксикаторе под вакуумом до комнатной температуры.

Газообразный хлор получали электролитическим разложением расплавленного дихлорида свинца (АО «Вектон», ТУ 6-09-5383-88, Ч) при 550°С, предварительно выдержанного в расплавленном состоянии в течение 5 часов. Для вытеснения воздуха из ячейки и коммуникаций перед опытом осуществляли продувку всей системы хлором в течение часа. Для удаления следов влаги хлор пропускали через концентрированную серную кислоту.

Взвешивание необходимых количеств приготовленных индивидуальных солей для смеси, содержащей 59,5 мол. % KCl и 40,5 мол. % LiCl и их загрузку в кварцевую ячейку осуществляли в инертном боксе MBraun Unilab с контролем влаги и кислорода <10 ppm. Собранную ячейку вакуумировали, после чего в системе создавали инертную атмосферу аргона. Далее собранную ячейку помещали в шахтную электропечь и выдерживали при температуре на 50–100 °С превышающей точку плавления эвтектики хлоридов калия и лития.

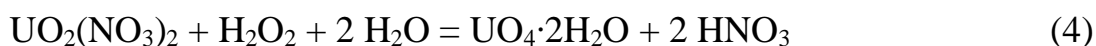
Готовый плав помещали в инертный бокс MBraun Unilab, содержание примесей кислорода и влаги в атмосфере которого не превышало 10^{-4} об. %.

Далее плав измельчали в инертном боксе до крупности частиц порошка — 0,1–0,5 мм.

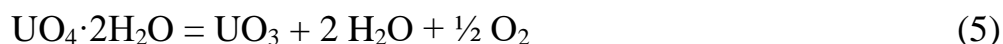
Для создания инертной атмосферы в экспериментах использовали аргон высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94, фактическое содержание основного вещества не менее 99,999 %, согласно паспорту производителя ООО «ПГС-Сервис»). Аргон высокой чистоты подавали в экспериментальные ячейки непосредственно из баллона. Дополнительных мер для более тонкой очистки инертного газа не применяли.

2.1.2 Методика подготовки солевой системы LiCl–KCl–UCl₃

В качестве исходного источника урана был использован октаоксид триурана (закись-окись урана) U₃O₈ (обедненный) с чистотой не менее 99,5 мас. %. Для дополнительной очистки исходную закись-окись обеднённого урана растворяли в азотной кислоте по реакции (3) (ГОСТ 4461-77, ХЧ), а из полученного раствора осаждали пероксид урана по реакции (4) с использованием пероксида водорода (ГОСТ 10929-76, ХЧ).



Полученный осадок UO₄·2H₂O многократно промывали дистиллированной водой и фильтровали. Далее пероксид урана направляли на термическое разложение, которое проводили при 400 °С на воздухе в муфельной печи. Продуктом разложения пероксида урана являлся триоксид урана, образующийся по реакции (5).



Триоксид урана направляли на хлорирование с гексахлоропропиленом (Sigma-Aldrich с чистотой не менее 90,0 мас. %) (реакция 6). Для проведения

количественного перевода триоксида в тетрахлорид урана использовали избыток гексахлорпропилена, процесс вели при 160 °С в реакторе с обратным холодильником, в течение 6 ч.



Для удаления избытка гексахлоропропилена из полученного осадка UCl_4 тетрахлорид уран отмывали от продуктов взаимодействия при помощи четыреххлористого углерода (ГОСТ 20288-74, ЧДА) с последующей сушкой твердой фазы под вакуумом.

С целью получения электролита LiCl-KCl-UCl_3 , осуществляли восстановление полученного хлорированием UCl_4 избытком компактного металлического обедненного урана (ТУ 95 2054-2003 с чистотой не менее 99,5 мас. %) в расплаве 3LiCl-2KCl в сухом инертном боксе в атмосфере высокочистого аргона по реакции (7).



Тигель из стеклоглерода марки СУ-2000, содержащий навески солей (UCl_4 и эвтектической смеси LiCl-KCl) и металлический уран в избытке, помещали в шахтную печь внутри инертного бокса, нагревали до 650 °С и выдерживали в течение 6 ч. Готовые плавы хранили в сухом боксе в атмосфере высокочистого аргона.

2.1.3 Синтез хлорида неодима и приготовление неодимсодержащих электролитов

Для приготовления смеси хлоридов лития, калия и неодима в сухом боксе с инертной атмосферой смешивали в необходимых количествах предварительно приготовленную эвтектическую смесь хлоридов лития, калия и навеску оксида

неодима. В инертном боксе приготовленную навеску помещали в кварцевую ячейку.

Далее ячейку с сухими солями герметизировали, вынимали из сухого бокса, подсоединяли к вакуумной системе, помещали в шахтную печь и нагревали до 650 °С при вакуумировании. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой с погрешностью $\pm 0,5$ °С с внешней стороны тигля с расплавом.

После расплавления соли, начиналась подача хлорирующего агента (HCl). Хлороводород получали таким же образом, как описано в разделе 2.1.1. Газ подавали в солевой расплав через кварцевый капилляр. При барботировании происходило интенсивное перемешивание расплава со взвешенным оксидом. За счет этого достигали максимально возможного смачивания поверхности оксида расплавом. Полнота хлорирования определялась визуально, по отсутствию взвеси кислородсодержащих соединений неодима. После исчезновения взвеси хлорирование продолжали еще в течение 30 минут.

Сброс избыточных газов вели через барботер для исключения обратного газового потока из атмосферы.

По истечении времени опыта (2–4 часа) капилляр поднимали над расплавом. Ячейку вакуумировали 25–30 минут для удаления остатков хлорирующего агента и дегазации расплава, заполняли аргоном. Расплав разливали в прокаленные алундовые тигли и помещали в эксикатор под вакуум. После охлаждения тигли с солью переносили в инертный бокс.

Концентрацию неодима в готовом электролите определяли при помощи рентгенофлуоресцентного анализа.

2.2 Подготовка объектов исследования

Для проведения экспериментов требовались нестандартные объекты исследования – урановые сплавы, имитирующие продукт переработки ОЯТ. Данные сплавы невозможно приобрести, их можно только самостоятельно

изготовить. Судя по представленным литературным данным, ранее такой работы в мире не проводилось. В связи с этим была проведена большая дополнительная работа по апробации, наработке, аналитике полученных объектов исследования.

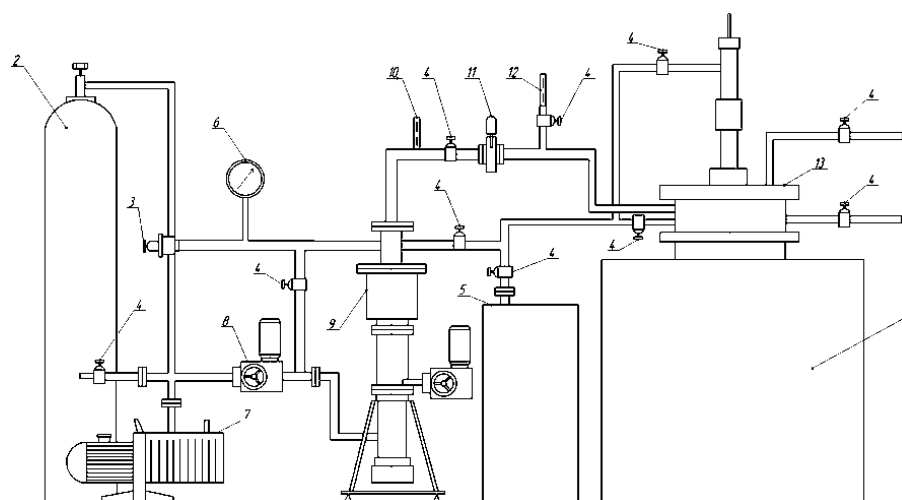
2.2.1 Методика изготовления металлических урановых сплавов

Для получения сплавов урана с палладием использовали установку ЛЭУ-ТК на базе печи LORA (HTM Reetz GmH, Германия). Технологическая схема установки приведена на рисунке 14. Для предотвращения взаимодействия металлического урана с кислородом воздуха был сконструирован контейнер из никеля (рисунок 15), который герметизировали в атмосфере инертного газа (высокоочищенного аргона). Операцию герметизации тигля осуществляли посредством аргонодуговой сварки в перчаточном боксе с инертной атмосферой Glovebox Systemtechnik GmbH с контролем влаги и кислорода < 10 ppm. Перед герметизацией в никелевый тигель устанавливали тигель из оксида бериллия, в который, в свою очередь, помещали предварительно подготовленные навески металлического урана и других металлических компонентов.

Для проведения исследований были использованы следующие материалы:

- 1) металлический уран в виде брусков, содержание примесей указано в таблице 1;
- 2) порошок металлических компонентов сплава;
- 3) аргон по ТУ 2114-005-0024760-99 (чистота 99,998 %);
- 4) азотная кислота марки ХЧ, ГОСТ 4461-77;
- 5) спирт этиловый, марка экстра, ГОСТ Р 55878-2013.

Перед загрузкой уран выдерживали в концентрированной азотной кислоте, промывали в разбавленной азотной кислоте, а затем в этиловом спирте. Сушку урана осуществляли под вакуумом в аванкамере перчаточного бокса, после чего металл перемещали внутрь инертного бокса.



1 – печь нагревательная шахтного типа, 2 – баллон с аргоном, 3 – кран газовакуумный,
 4 – кран вакуумный, 5 – ресивер, 6 – мановакуумметр стрелочный, 7 – насос вакуумный роторный, 8 – вентиль вакуумный, 9 – насос вакуумный диффузионный, 10 – датчик вакуумный термопарный, 11 – ловушка азотная, 12 – датчик вакуумный ионизационный, 13 – реторта
 Рисунок 14 – Аппаратурная блок-схема лабораторной установки ЛЭУ–ТК

В перчаточном боксе с инертной атмосферой, металлический уран и палладий, в расчете на получение сплава с содержанием палладия около 1,5 мас. %, загружали в тигель из оксида бериллия. Тигель из оксида бериллия помещали в никелевый контейнер, после чего никелевый контейнер заваривали (рисунок 15).



Рисунок 15 – Герметичный контейнер из никеля

Никелевый контейнер помещали внутрь установки, рабочее пространство которой вакуумировали и заполняли аргоном. Рабочую температуру выбирали в

зависимости от состава компонентов в диапазоне 1200–1380 °С (контроль температуры осуществляли при помощи пирометра с погрешностью $\pm 2,0$ °С), время выдержки при рабочей температуре составляло 30 минут.

После окончания заданного времени выдержки нагрев отключали, рабочую камеру охлаждали, после чего доставали никелевый контейнер. Для извлечения слитка никелевый контейнер механически вскрывали на токарном станке.

Отбор проб для химического анализа проводили высверливанием стружки с последующим усреднением проб в процессе растворения в концентрированной азотной кислоте. Химический анализ осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 2100 (Perkin Elmer).

Таблица 1 – Содержание примесей в исходном металлическом уране

Элемент	Содержание примесей, мас. %
Li	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Be	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ti	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Cr	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Cu	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Zr	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Mo	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Nd	$3,5 \cdot 10^{-7}$
W	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Pb	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Fe	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$

В ходе проведенных работ зафиксировано образование небольшого количества порошка ярко оранжевого цвета на поверхности слитка, находящейся

в контакте с тиглем из оксида бериллия (рисунок 16). Согласно данным рентгенофазового анализа порошок представляет собой оксид урана.

Кроме того, в полученных слитках обнаружено до 1000 ppm бериллия. Предположительно, порошок оксида урана образуется по обменной реакции между металлическим ураном и керамикой из оксида бериллия или воздухом находящемся в порах керамики.



Рисунок 16 – Полученный слиток уранового сплава и вид внутренней поверхности тигля из оксида бериллия

При приготовлении сплавов U–Pd–Nd, извлечь полученный сплав из тигля-контейнера из оксида бериллия не удалось. После механического разрушения тигля-контейнера были обнаружены две металлические фазы, легко отделяемые друг от друга. С целью анализа причин расслоения металлических фаз был выполнен отбор проб для проведения химического анализа. При этом из верхней части слитка был взят фрагмент металлической фазы, а из основного слитка отбор пробы был осуществлен методом высверливания стружки.

Обнаружено, что в донной части слитка содержание неодима достигает 0,16 мас. %, в верхней фазе содержание неодима составляло 74,2 мас. %. На основании полученных результатов сделан вывод о расслоении металлических фаз, что согласуется с диаграммой состояния системы U–Nd [99], показанной на рисунке 17. Действительно уран и неодим в расплавленном состоянии образуют систему с чрезвычайно низкой взаимной растворимостью.

Для исключения расслоения продукта переплава было принято решение о выплавке сплава U–Pd–Nd в две стадии. На первом этапе синтезировали сплав палладий-неодим, при температуре 1350 °C и времени выплавки 30 мин. На втором этапе были сплавлены между собой металлический уран и сплав Pd–Nd. Полученный слиток сплава U–Pd–Nd не имел следов расслоения и легко отделялся от тигля-контейнера [100]. Внешний вид слитка представлен на рисунке 18.

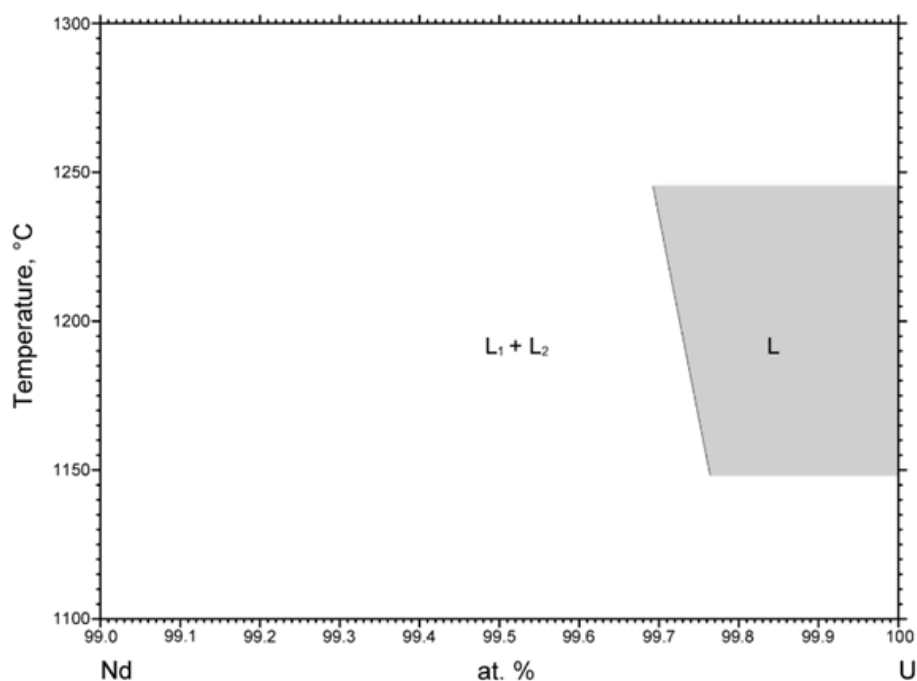


Рисунок 17 – Диаграмма плавкости системы U–Nd [99]



Рисунок 18 – Внешний вид полученного слитка U–Pd–Nd

2.2.2 Методика синтеза металлических торцевых электродов

Для изготовления модельных металлических торцевых анодов процесс сплавления проводили по методике, описанной в разделе 2.2.1, в тиглях из оксида бериллия цилиндрической формы с плоским дном диаметром 10 мм. Технология плавки, последующего обращения со слитками и их извлечения не отличались от описанных выше.

После сплавления слитки извлекали из тигля, выдерживали в концентрированной азотной кислоте, промывали в разбавленной азотной кислоте и этиловом спирте.

Сушку материалов осуществляли под вакуумом в аванкамере перчаточного бокса, после чего сплавы перемещали внутрь бокса. В перчаточном боксе с инертной атмосферой аноды из ураносодержащих сплавов приваривали аргонодуговой сваркой к токоподводу из молибдена марки МЧ (ТУ 11-77 (Яе0.021.057 ТУ)). Боковую поверхность анодов экранировали трубкой из оксида бериллия таким образом, чтобы в качестве рабочей поверхности выступал только торец электрода. Внешний вид синтезированных металлических торцевых анодов в сборе показан на рисунке 19.



Рисунок 19 – Торцевой электрод из уранового сплава

2.3 Аппаратура и методика проведения экспериментов

2.3.1 Аппаратура и методика проведения электрохимических исследований

Эксперименты по электрохимическим исследованиям проводили в оригинальной герметичной ячейке из нержавеющей стали, конструкция которой представлена на рисунке 20.

Использовали стандартную трехэлектродную схему. Исследуемый электролит помещали в тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который выполнял функцию противоэлектрода в электрохимических измерениях. Активная поверхность тигля-противоэлектрода была в много раз выше, чем у рабочего электрода, поэтому его можно считать практически неполяризуемым. Токоподвод к тиглю осуществляли молибденовым прутком, переходящим в графит, который упирался в стенку тигля. В качестве электрода сравнения использовали хлорный электрод сравнения. Его чехол представляет собой трубку из кварца с припаянным кварцевым носиком, который набивали асбестом, создавая диафрагму для обеспечения электрического контакта. В чехол насыпали эвтектическая смесь хлорида лития и калия, а также помещали графитовую трубку, через которую в расплав подавали газообразный хлор, получаемый разложением хлорида свинца, как описано в разделе 2.1.1.

В экспериментах по изучению электродных процессов в урансодержащих хлоридных расплавах в качестве рабочего электрода использовали торцевой вольфрамовый стержень (ВА, ТУ 48-19-106-91) диаметром 1,7 мм (площадь рабочей поверхности $S_{\text{раб.}} = 0,0227 \text{ см}^2$). Температуру расплава контролировали независимой термопарой «хромель-алюмель», которая заключалась в кварцевый чехол.

В экспериментах по изучению анодных процессов рабочим электродом служили урановые сплавы, синтезированные по методике, описанной в разделе 2.2.2.

В крышке ячейки предусмотрены отверстия для ввода рабочего электрода, электрода сравнения, токоподвода к противозлектроду, чехла контрольной термопары и ввод для подключения газо-вакуумной линии. Изоляция электродов и токоподвода от корпуса ячейки обеспечивалась использованием втулок из оксида алюминия и пробок из вакуумной резины. Кроме того, в конструкции экспериментальной ячейки предусмотрено использование водяного охлаждения, поскольку исследования проводили при повышенных температурах.

Перед началом эксперимента тигель с исследуемым электролитом помещали в ячейку и вакуумировали. Отбор навесок компонентов электролита осуществляли в инертном боксе с контролируемым содержанием примесей кислорода и влаги.

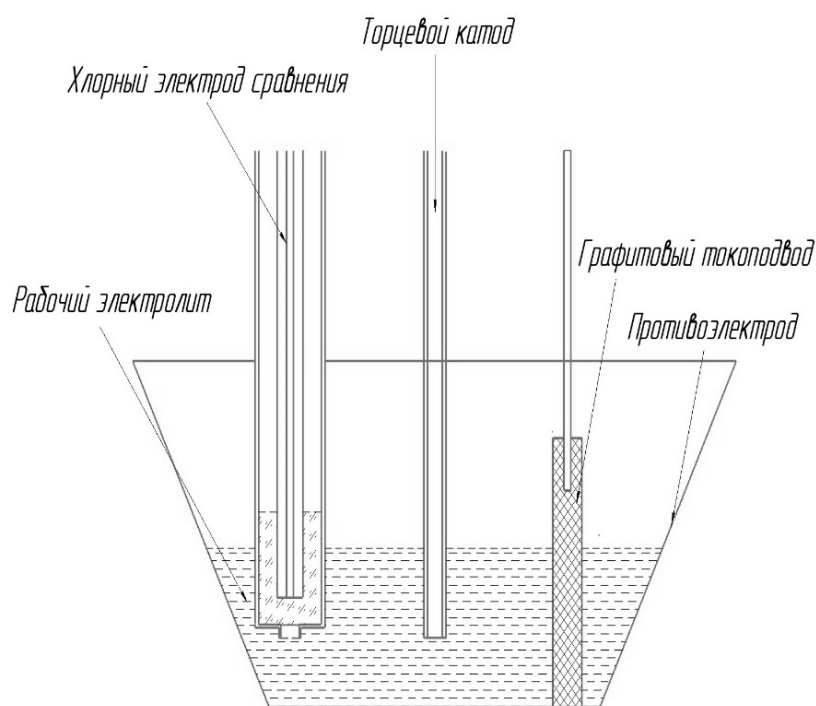


Рисунок 20 – Конструкция электролитической ячейки

Перед началом нагревания включали водяное охлаждение. Нагрев рабочей зоны ячейки до необходимой температуры осуществляли в шахтной электропечи: сначала печь разогревали до температуры близкой к точке плавления одного из компонентов электролита под вакуумом, а непосредственно плавление и электрохимические измерения проводили в атмосфере инертного

газа аргона. После стабилизации температуры на заданном уровне расплав выдерживали около получаса с целью его гомогенизации, затем поочередно опускали рабочий электрод, электрод сравнения и токоподвод к тиглю-противоэлектроду. Производили выдержку в течение 15 минут для прогрева электродов, а затем приступали к электрохимическим измерениям.

Исследование процессов проводили с помощью автоматизированного электрохимического комплекса на базе потенциостата/гальваностата Autolab 302N.

Данный комплекс позволяет реализовать любой нестационарный или переменноточковый способ изучения кинетики электродных процессов в интервале ± 10 В и ± 20 А. Установка дополнительно оснащена блоком для измерения больших токов, а также имеет внутренний кулонометрический интегратор, быстродействующий модуль фиксации сигнала и аналоговый генератор развертки потенциала.

2.3.2 Аппаратура и методика проведения экспериментального определения параметров анодного растворения урановых сплавов

Эксперименты проводили в перчаточном боксе с инертной атмосферой в кварцевой ячейке, схема которой представлена на рисунке 21.

В качестве контейнера для расплава использовали тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000. Аноды выполнены из сплавов урана с молибденовым токоподводом.

Катодом являлся молибденовый электрод, погруженный в расплав хлорида свинца в чехле из кварца и отделенный от остального расплава диафрагмой из асбеста. Такое конструктивное решение для катодного узла исключало выделение в катодной зоне в начальный момент электролиза щелочного металла и позволяло выполнить аналитическую оценку процесса накопления урана в расплаве. Контроль температуры в рабочей зоне осуществляли при помощи хромель-алюмелевой термопары.

Анодное растворение проводили периодами по 3 часа, для контроля процесса кварцевым капилляром отбирали пробы электролита и анализировали на содержание компонентов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

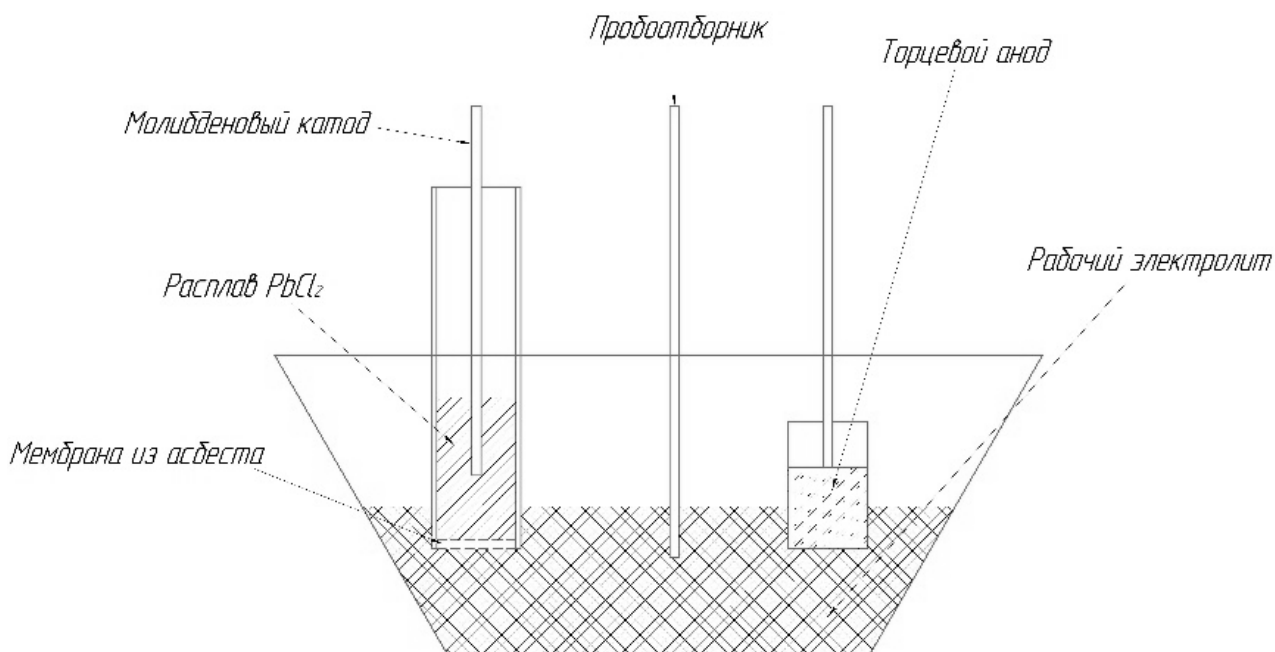


Рисунок 21 – Ячейка для изучения процесса анодного растворения урановых сплавов

2.3.3 Аппаратура и методика электролитического выделения урана

Опыты по электролитическому выделению урана проводили на укрупненном водоохлаждаемом лабораторном электролизере из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Детали конструкции аппарата представлены на рисунке 22.

Для проведения экспериментов специально изготовленную корзину из проволоки металлического молибдена марки МЧ (ГОСТ-27266-87) заполняли анодной массой из расчета того, чтобы анодная плотность тока не превышала $0,01 \text{ A/cm}^2$.

Процесс осуществляли в тигле-контейнере из стеклоуглерода марки СУ-2000, куда загружали расчетное количество ураносодержащего электролита,

при необходимости разбавляемого эвтектической смесью $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$. Молибденовую корзину с анодным материалом закрепляли на водоохлаждаемой крышке электролизера за счет уплотнительного соединения на токоподводе, таким образом, чтобы при опускании катода соблюдалась концентрическая симметрия электрического поля. В качестве катода использовали цилиндрические прутки из металлического молибдена марки МЧ.

После сборки аппарат вакуумировали и 2–3 раза промывали аргоном. В ходе экспериментов в рабочем пространстве аппарата постоянно поддерживалась инертная атмосфера. Для этого во всех опытах использовали высокочистый аргон марки ВЧ (чистота 99,998 %). Дополнительных мер для более тонкой очистки инертного газа не применяли. Нагрев рабочей зоны электролизера осуществляли шахтной электропечью СШО-Л-8/11. Необходимая температура задавалась и поддерживалась высокоточным температурным контроллером с ПИД регулятором ТС4У.

Температуру расплава контролировали независимой кабельной термопарой хромель-алюмель, связанной с цифровым вольтметром АКПП-2101-ПриСТ.

После расплавления электролита в расплав последовательно опускали анодную корзину и кварцевый чехол с термопарой. После стабилизации температуры на заданном уровне производили сборку катодного узла, в который предварительно устанавливали катод на катодном удлинителе. Площадь поверхности катодов была неизменной и составляла 10 см^2 (рисунок 23).

Электрический контакт электродов с катодной штангой, изготовленной из нержавеющей стали, осуществляли посредством отрезков молибденового прутка марки МЧ (диаметр 4 мм). Для исключения границы контакта трех фаз на них надевали трубки из оксида бериллия (рисунок 23).

После сборки катодный узел вакуумировали и промывали аргоном 2–3 раза, после чего открывали шибер и опускали катод в электролит. После прогрева катода и стабилизации температуры включали электрический ток. В

процессе опыта контролировали температуру электролита, ток электролиза, напряжение на ванне и потенциал электрода при снятии токовой нагрузки.

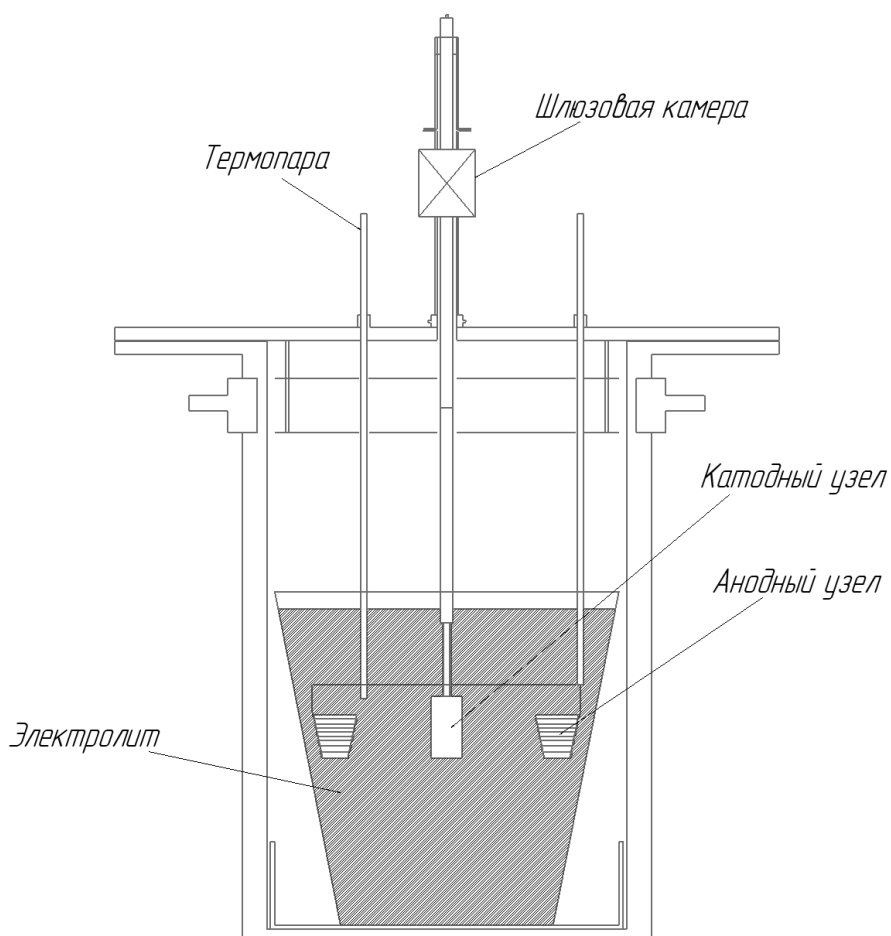


Рисунок 22 – Эскиз конструкции установки для электролитического выделения урана



Рисунок 23 – Внешний вид катодной сборки

После прохождения заданного количества электричества ток электролиза отключали, катод осторожно поднимали в катодный узел при постоянном внешнем воздушном охлаждении, закрывали шибер и производили разборку

катодного узла. Электрод с осадком снимали, фотографировали, взвешивали и отмывали металл по методике, описанной в разделе 2.3.4.

После извлечения электрода с осадком в катодный узел при необходимости устанавливали новый катод или специальный узел пробоотбора, повторяли операции вакуумирования и промывки аргоном катодного узла, затем вновь опускали электрод или специальный узел пробоотбора в расплав. По окончании серии электролизных циклов поднимали термopару, анодную корзину и замораживали электролит.

В конце каждого опыта отбирали пробы замороженного электролита для определения содержания урана в расплаве. Коррекцию состава электролита проводили по результатам анализа.

2.3.4 Методика гидрометаллургической обработки и обращения с катодными осадками урана

Осадок от катода отделяли следующим образом. Катод с осадком опускали в раствор 1 М азотной кислоты (ХЧ, ГОСТ 4461-77) на непродолжительное время 5–10 минут (рисунок 24).

По окончании операции растворения электролита катодный осадок с поверхности катода механически количественно отделяли с помощью гребка, изготовленного из никелевой полосы марки НП1 (ГОСТ 492-2006). Затем операцию повторяли до полного удаления осадка с катода, как показано на рисунке 25.

Далее осадок отмывали в растворе 1М азотной кислоты до получения прозрачного раствора. Затем осадок промывали дистиллированной водой, а контрольную промывку производили в этиловом спирте (95% раствор, ГОСТ Р 51723-2001).

Качество отмывки от электролита контролировали по изменению окраски раствора, как показано на рисунке 26.

По окончании отмывки спирт декантировали, а осадок урана направляли на сушку в шлюзовую камеру инертного бокса и держали осадок под вакуумом не менее 2 часов. По окончании сушки шлюзовую камеру наполняли высокочистым аргоном, открывали шлюз и осадок перемещали на хранение в инертный бокс, в котором содержание примесей кислорода и влаги находилось на уровне ниже 10 ppm.

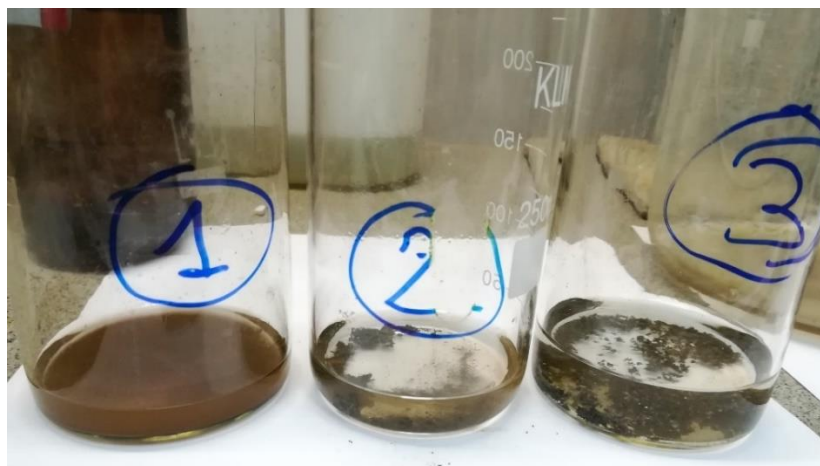


Рисунок 24 – Катод с осадком урана, помещенный в раствор азотной кислоты



Рисунок 25 – Фотография процесса очистки катода от осадка урана

Практически на протяжении всех экспериментов катодный осадок содержал мелкие частицы урана, что предъявляло повышенные требования к безопасности при работе с веществом в соответствии с основными санитарными правилами обеспечения радиационной безопасности.



1 – первичный 1 М раствор азотной кислоты; 2 – раствор после промывки дистиллированной водой; 3 – раствор осадков в процессе промывки в этиловом спирте

Рисунок 26 – Растворы в процессе отмывки катодного осадка

Любые технологические операции с очищенным катодным осадком урана предполагают ряд технологических особенностей работы. Прежде всего они направлены на защиту сухого или влажного катодного осадка урана от контакта с кислородом воздуха для исключения самовоспламенения. Хранение и дальнейшее обращение с катодными осадками урана, включая переплав или захоронение, необходимо производить только при постоянно контролируемой инертной атмосфере. Отмывка катодного осадка в азотной кислоте при данной концентрации и продолжительности времени происходит практически без потерь урана [101].

2.3.5 Определение геометрии анодного узла

В процессе экспериментов была проведена работа по совершенствованию конструкции анодного узла. На начальном этапе анодный узел представлял из себя плетеную корзину из проволоки металлического молибдена (МЧ, ГОСТ-27266-87), которая показана на рисунке 27. В корзину погружались штапики из урана. Данная корзина использовалась только на первой серии экспериментов и обеспечивала загрузку до 1 кг металлического урана.



Рисунок 27 – Фотография анодной корзины тип 1

В процессе проведения экспериментов были обнаружен ряд недостатков такой конструкции анодного узла.

1. Недостаточное пространство для роста осадка. Расстояние от катода до анода при такой конструкции составляло не более 20 мм, что приводило к замыканию катодного осадка на анод во время длительных кампаний.

2. В течении экспериментов анодная масса осыпалась на дно корзины, что приводило к перераспределению полей и, как следствие, росту катодного осадка только в одном направлении.

3. При завершении эксперимента данная конструкция корзины не позволяла в полной мере отделить электролит, захват электролита был максимальным.

Была создана новая корзина (тип 2), фотография которой приведена на рисунке 28. При создании данной конструкции основная проблема, которую требовалось решить, состояла в уменьшении объема самого узла и созданию симметричной геометрии силовых полей. Корзина была выполнена из несущего молибденового токоподвода (пруток диаметром 4 мм, марка МЧ, ГОСТ 25442-82) загнутого в кольцо. К токоподводу была прикреплена молибденовая проволока различного диаметра (от 0,1 до 1 мм, марка МЧ, ГОСТ 25442-82). Таким образом, была сплетена корзина с тремя секторами (равноудалёнными друг от друга) для размещения образцов сплава.



Рисунок 28 – Молибденовая корзина (тип 2) с загруженными образцами

По итогу испытания корзины этой конструкции было показано, что обнаруженные ранее проблемы устранены частично или полностью.

1. Большой захват электролита анодным узлом был устранен за счет стекания электролита в тигель-контейнер. В новом варианте площадь соприкосновения анодного узла уменьшилась и как следствие, уменьшился поверхностный захват электролита.

2. Не была решена полностью задача симметричного распределения полей и, соответственно, равномерного роста катодного осадка, что подтверждается ассиметричным растворением образцов (рисунок 29).

Из прутка молибдена диаметром 10 мм, марки МЧ, ГОСТ 25442-82 были изготовлены 3 шайбы, в которых была нарезана внутренняя резьба. Из молибденовой проволоки диаметром 1 мм (марка МЧ, ГОСТ 25442-82) было отрезано 3 одинаковых по длине куска, которые были загнуты для имитации формы корзины (под тигель из СУ-2000).

Один конец каждого отрезка был загнут в спираль, другой подключен через болтовое соединение к молибденовому токоподводу. В изготовленные таким образом крепления корзины помещали образцы уранового сплава, имевшие форму усеченного конуса. Весь анодный узел представлен на рисунке 30. После проведения эксперимента было обнаружено равномерное растворение образцов. Фотография анодного узла после электролитического выделения приведена на рисунке 31.



Рисунок 29 – Молибденовая корзина (тип 2) после проведенного эксперимента



Рисунок 30 – Молибденовая корзина (тип 3) с загруженными образцами

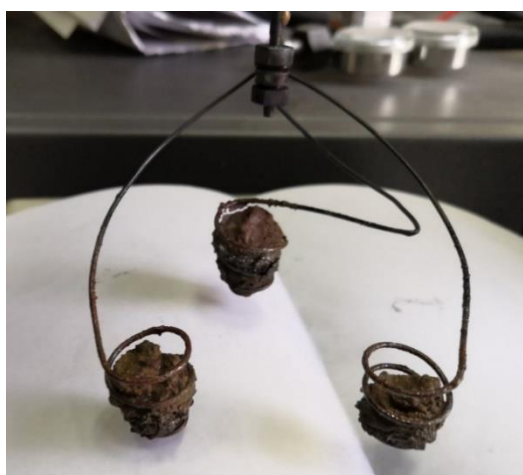


Рисунок 31 – Молибденовая корзина (тип 3) после электролитического выделения

Новая конструкция анодного узла позволила уменьшить захват электролита до минимальных значений за счет стекания расплавленной соли, а также меньшей площади соприкосновения.

С уменьшением объема анодного узла замыкание катодного осадка на анод было практически устранено. За счет равноудаленности образцов, а также равной длины токоподводов было обеспечено равномерное растворение образцов.

Выводы по главе 2

1. Реализованы методики приготовления солевых смесей требуемой чистоты, в том числе содержащие хлориды урана и неодима.
2. Разработана методика приготовления урановых сплавов с добавлением благородных металлов и РЗМ.
3. Реализован процесс изготовления торцевых анодов из урановых сплавов для исследования процесса электролитического выделения урана.
4. Выполнена конструкция герметичной ячейки из нержавеющей стали, которая позволила обеспечить требуемый набор электрохимических методов исследований.
5. Создана оригинальная экспериментальная ячейка для изучения процесса анодного растворения урановых сплавов.
6. Спроектирован и изготовлен укрупненный лабораторный электролизер для изучения процесса электролитической переработки урановых сплавов.
7. Отработана методика гидрометаллургической обработки и безопасного обращения с катодными осадками урана.
8. Проведена работа по определению конструкции анодного узла. Выбранная конструкция позволила обеспечить уменьшение захвата электролита катодным осадком и снизить риск замыкания электродов растущим катодным осадком урана.

ГЛАВА 3 ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В УРАНСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

3.1 Электродные процессы с участием ионов урана

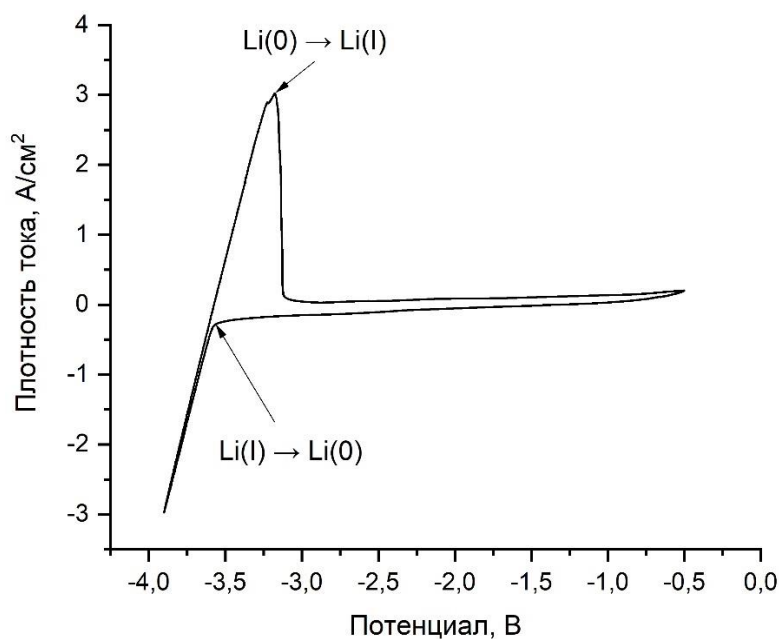
Для изучения электрохимического поведения солевых расплавов, содержащих ионы урана, необходимо выбрать границы рабочей области изменения потенциала («электрохимическое окно»), которые определяются, с одной стороны, потенциалом выделения щелочного металла и потенциалом растворения вольфрамового электрода, с другой.

Для определения «электрохимического окна» предварительно был проведен эксперимент в чистой эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ при $550\text{ }^\circ\text{C}$. Циклическая вольтамперограмма, снятая в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ в широком диапазоне потенциалов (от $-3,9$ до $-0,5$ В относительно хлорного электрода сравнения), изображена на рисунке 32.

На представленной вольтамперограмме наблюдаются две волны: катодная при $-3,55$ В, связанная с восстановлением ионов лития до металла и анодная с максимумом в $-3,2$ В, связанная с окислением лития. Также на рисунке 32 показано, что в диапазоне от $-3,0$ до $-0,5$ В не зафиксировано других волн, что говорит о наличии только электроактивных форм лития. В зоне правее $-0,5$ В относительно хлорного электрода сравнения вероятно появление пика растворения вольфрама как материала рабочего электрода.

После определения границ «электрохимического окна» были изучены электродные процессы в урансодержащих хлоридных расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$.

К электролиту $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ был добавлен UCl_3 с массовым содержанием $7,1\%$. Съёмки проводили в различных «электрохимических окнах» соответствующих процессам перезаряда $\text{U(III)} \leftrightarrow \text{U(IV)}$ и разряда $\text{U(III)} \leftrightarrow \text{U(0)}$. Совокупность полученных вольтамперограмм представлена на рисунке 33.

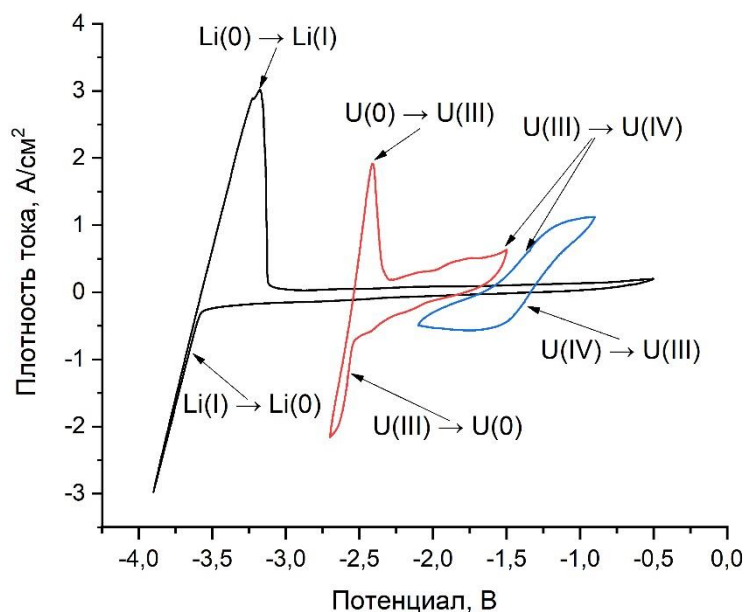


Температура измерения 550 °С; рабочий электрод – вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки потенциала: 200 мВ/с
Рисунок 32 – Циклическая вольтамперограмма, измеренная в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$

На рисунке 33 около $-1,3$ В присутствует катодная волна, связанная с перезарядом $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(III)}$, а при $-1,5$ В анодная, отражающая обратный процесс: $\text{U(III)} \rightarrow \text{U(IV)}$. Аналогичные процессы окисления и восстановления ионов U(III) и U(0) отмечены в диапазоне от $-2,46$ до $-2,52$ В. Катодная волна восстановления $\text{U(III)} \rightarrow \text{U(0)}$ начинается около $-2,52$ В, пик анодного тока волны, связанной с растворением $\text{U(0)} \rightarrow \text{U(III)}$, наблюдается около $-2,46$ В.

В предлагаемой технологии пирохимической переработки предлагается использовать электролит, содержащий в эвтектической смеси хлоридов лития и калия только ионы трехвалентного урана [7], соответственно для организации пирохимической переработки представляют интерес только процессы перехода электровосстановления $\text{U(III)} \rightarrow \text{U(0)}$ и электроокисления $\text{U(0)} \rightarrow \text{U(III)}$.

Согласно данным, представленным на рисунке 33, для изучения этих процессов методом циклической вольтамперометрии следует выбрать диапазон потенциалов от $-2,6$ до $-1,9$ В.

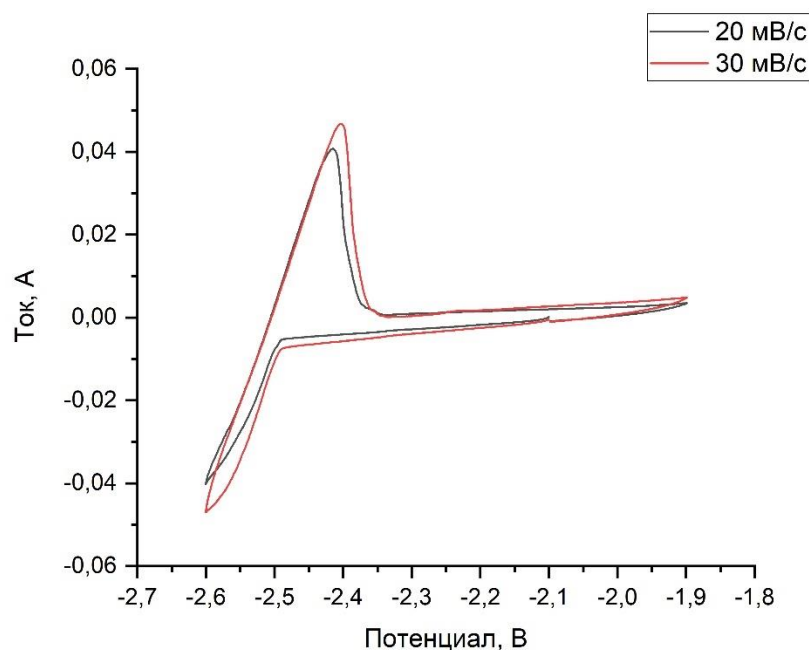


Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %; температура: 550 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки потенциала: 200 мВ/с черная кривая: измерения проводились в расплаве $3LiCl-2KCl$; красная и синяя кривые: измерения проводились в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$
 Рисунок 33 – Циклические вольтамперограммы, измеренные в расплавах $3LiCl-2KCl$ и $3LiCl-2KCl-UCl_3$

Для подробного изучения электрохимических процессов с участием $U(0)$ и $U(III)$ были проведены измерения циклических вольтамперограмм с увеличением скорости развертки потенциала от 20 до 300 мВ/с. На рисунке 34 показаны циклические вольтамперограммы при низких скоростях развертки (20 и 30 мВ/с).

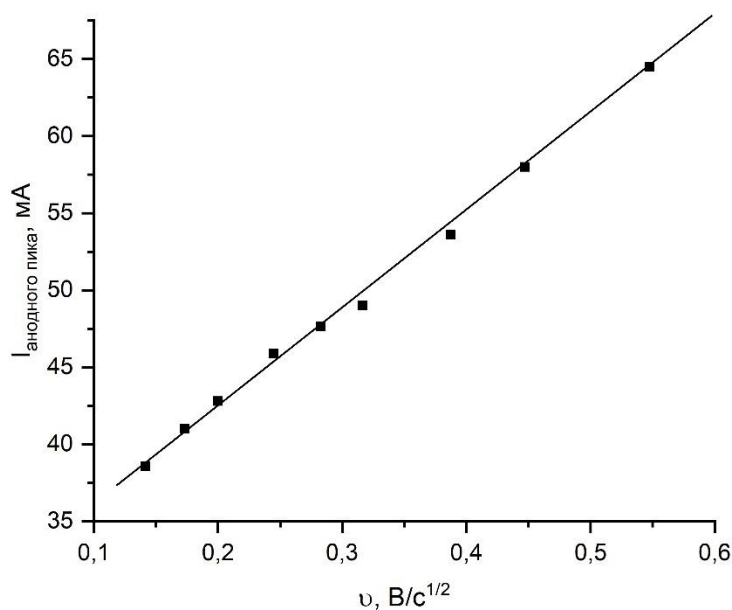
Из представленных данных видно, что соотношение токов анодного и катодного пиков при развертках 20 и 30 мВ/с близко к единице, что является диагностическим критерием обратимого гетерогенного переноса электронов и обратимости процесса [102, 103].

Для подтверждения диффузионного режима электроокисления проведено измерение пика анодного тока в широком диапазоне изменения скорости развертки потенциала от 20 до 300 мВ/с. Полученные токи анодных пиков построены в зависимости от квадратного корня из скорости развертки потенциала (рисунок 35).



Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %; температура измерения: 550 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки потенциала: 20 и 30 мВ/с

Рисунок 34 – Циклические вольтамперограммы, измеренные в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$



Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %; температура измерения: 550 °С; рабочий электрод: вольфрам (торцевой, диаметр 1,7 мм); электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки потенциала: от 20 до 300 мВ/с.

Рисунок 35 – Зависимость тока пика от квадратного корня скорости развёртки потенциала, измеренная в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$

Полученная прямо пропорциональная зависимость тока пика от квадрата скорости развёртки подтверждает обратимость реакции и диффузионный режим процесса [102, 103].

Также были проведены съемки вольтамперограмм с варьированием температуры или концентрации ионов урана в электролите. Результаты представлены на рисунках 36 и 37.

Полученные данные показывают, что характер вольтамперограмм в целом не меняется при изменении температуры и концентрации, что доказывает факт неизменности механизмов реакций $U(III) \rightarrow U(0)$ и $U(0) \rightarrow U(III)$.

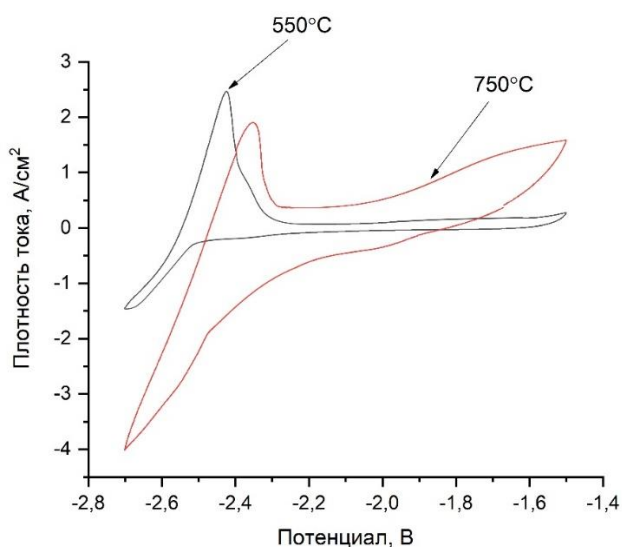
Таким образом процесс электровосстановления урана $U(III) \rightarrow U(0)$ контролируется массопереносом (диффузией), что согласуется с исследованиями других авторов [28–29, 83–84]. Отметим, что с ростом температуры при концентрации UCl_3 7,1 мас. % заметно уменьшается анодный пик. Очевидно, что при данных условиях съемки в катодном цикле выделилось значительное количество металла, которое не успевает полностью окислиться в анодном цикле, что приводит к уменьшению пика анодного тока.

С ростом температуры происходит смещение потенциалов окисления/восстановления ионов $U(III) \rightarrow U(0)$ в более положительную область.

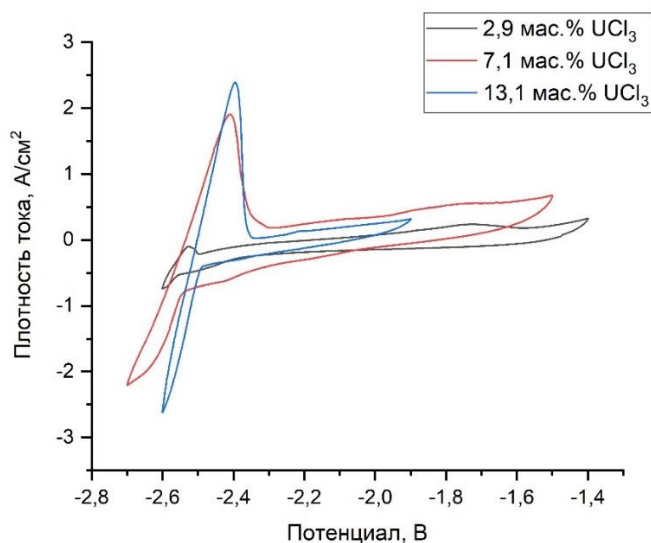
Используя полученные данные, были определены потенциалы восстановления ионов урана (III) (таблица 2), которые в дальнейшем можно использовать при выборе параметров процесса электролитического выделения урана из расплавов $3LiCl-2KCl-UCl_3$.

С целью более подробного анализа катодных процессов были проведены съемки хроноамперограмм и хронопотенциограмм, часть из которых представлена на рисунках 38–40.

Из анализа хроноамперограмм (рисунок 38) следует, что при прикладываемом потенциале 1,60 и 2,06 В (менее потенциала выделения урана) происходит обеднение приэлектродного слоя по ионам U (IV) вследствие их восстановления до U(III).



Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %; температура: 550 и 750 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки: 200 мВ/с
 Рисунок 36 – Циклические вольтамперограммы, измеренные в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$



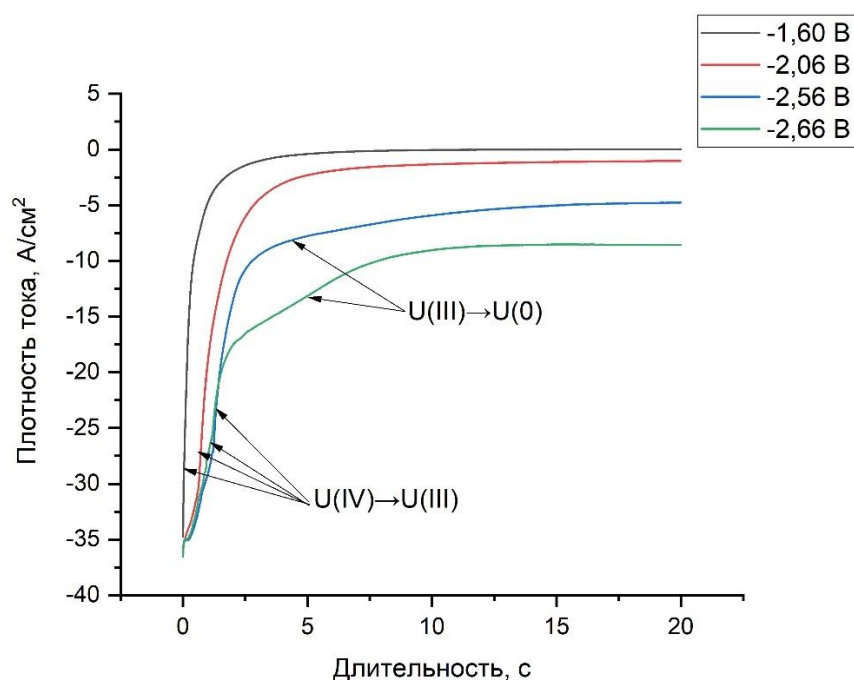
Концентрация UCl_3 : 2,9 мас. %, 7,1 мас. %, 13,1 мас. %; температура: 550 и 750 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки потенциала: 200 мВ/с
 Рисунок 37 – Циклические вольтамперограммы, измеренные в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$

В случае когда прикладываемый потенциал превышает $-2,56$ В (потенциал выделения урана) на катоде происходит изначальное восстановление $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(III)}$ (видимая область незначительного снижения тока), а затем

реакция восстановления металлического урана $U(III) \rightarrow U(0)$ с сохранением тока разряда.

Таблица 2 – Потенциалы восстановления ионов урана (III) в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$ при различных условиях

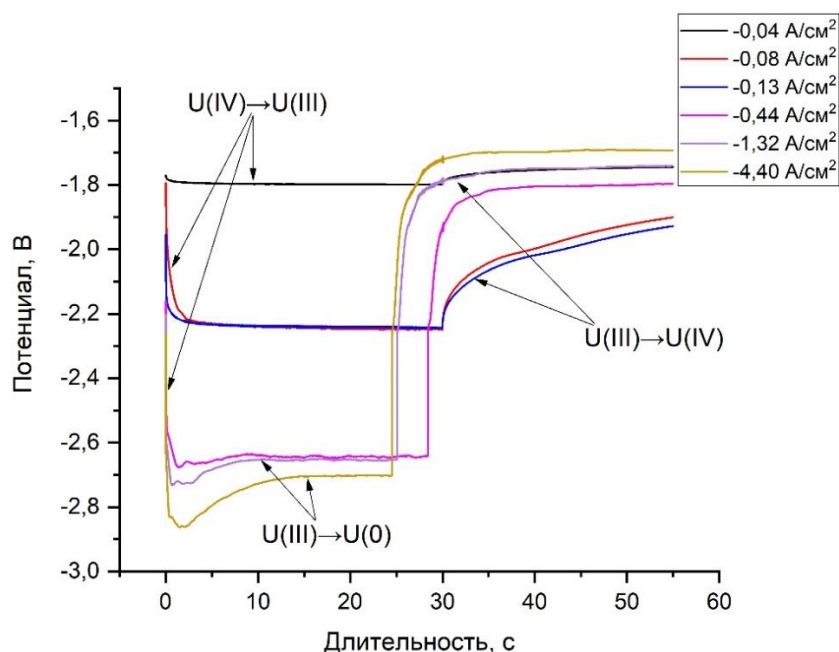
Температура °C	Концентрация UCl_3 в электролите, мас. %	Потенциал восстановления урана, В
550	2,9	-2,58
550	7,1	-2,55
550	13,1	-2,49
750	2,9	-2,49
750	7,1	-2,47



Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %; температура измерения: 550 °C; рабочий электрод: вольфрам (торцевой, диаметр 1,7 мм); электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; приложенный потенциал от -1,6 до -2,86 В; длительность: 20 с
Рисунок 38 – Хроноамперограммы, измеренные в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$

На хронопотенциограммах (рисунок 39) при $-0,04-0,13$ А/см² отмечен процесс электровосстановления остаточных окисленных форм урана (IV), протекающий с малой интенсивностью. После отключения постоянного тока

протекает процесс выравнивания концентрации ионов $U(III)$ и $U(IV)$ в приэлектродном слое и объеме электролита, при этом система стремится к начальному потенциалу. При плотности тока $-0,08$ – $0,13$ A/cm^2 процесс интенсифицируется, в реакции участвует большее количество электроокисленных форм урана $U(IV)$. После отключения тока происходит процесс выравнивания концентрации ионов урана. При катодной плотности тока превышающей $-0,44$ A/cm^2 наблюдается резкое смещение потенциала в электроотрицательную область, соответствующую процессу электровосстановления $U(III)/U(0)$. При температуре 550 °C и плотности тока от $-0,44$ до $-4,40$ A/cm^2 на кривых выключения наблюдается деполяризация вследствие обеднения приэлектродной области катионами электроактивной формы и вторичным восстановлением ионов урана образующимся на катоде щелочным металлом, вследствие чего происходит быстрый рост поверхности осадка.

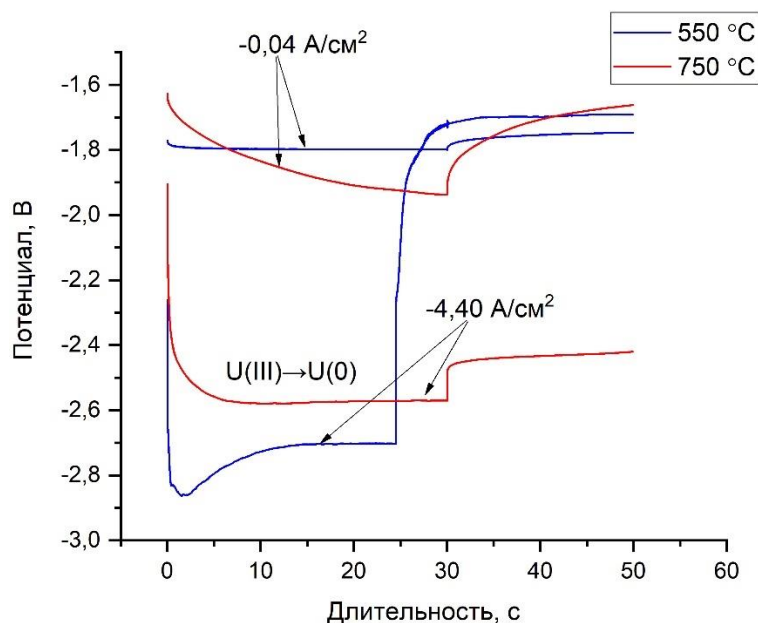


Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %; температура: 550 °C; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; плотность тока: от $-0,09$ до $-4,40$ A/cm^2 ; отключение тока: через 30 с; последующее измерение: в течение 25 с

Рисунок 39 – Хронопотенциограммы, измеренные в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$

При отключении тока, потенциал возвращается к значению близкому к начальному. При катодной плотности тока, превышающей $-4,40 \text{ A/cm}^2$ происходит процесс подобный наблюдаемому при плотности тока $-0,44 \text{ A/cm}^2$.

На рисунке 40 приведены хронопотенциограммы снятые при увеличении температуры. При повышении температуры на $200 \text{ }^\circ\text{C}$ катодный процесс интенсифицируется, в реакции участвует большее количество электроокисленных форм урана U(IV) . При той же плотности тока и температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$ поляризация катода проявляется в меньшей степени, что также косвенно подтверждает диффузионный характер процесса.



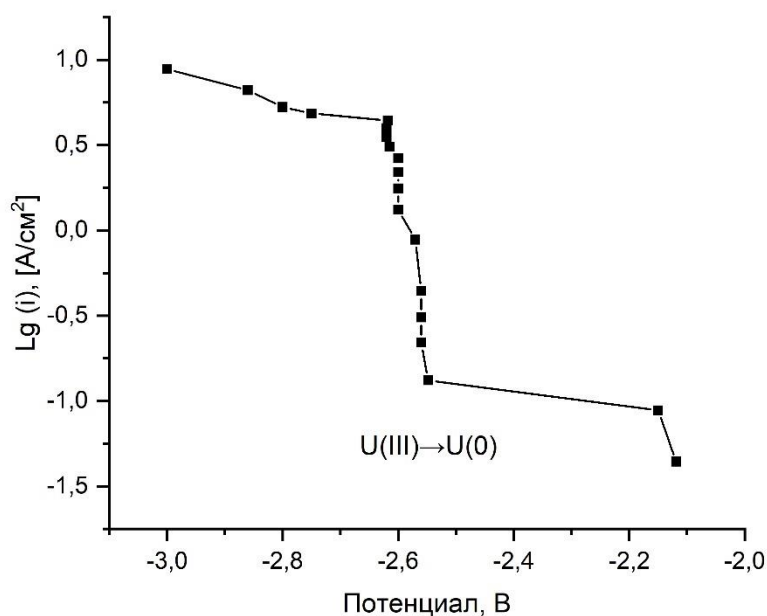
Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %; температура измерения: 550, 750 °C; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ;
 плотность тока: от $-0,04$ до $-4,40 \text{ A/cm}^2$; отключение тока: через 30 с;
 последующее измерение: в течение 20 с

Рисунок 40 – Хронопотенциограммы, измеренные в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$

Характер выделения металлического урана на катоде при плотности тока $-4,40 \text{ A/cm}^2$ и температурах 550 и 750 °C различен. По-видимому, при температуре 750 °C сцепление осадка с материалом катода более прочное, что обуславливает установление потенциала, соответствующего равновесию $\text{U(III)}/\text{U}$.

Для определения предельной диффузионной плотности тока выделения урана, имеющей практическое значение для организации процесса электролитической переработки отработавшего ядерного топлива, были сняты поляризационные кривые, одна из которых приведена на рисунке 41.

Показано, что предельная диффузионная плотность тока разряда урана при его концентрации в электролите UCl_3 7,1 мас. % и температуре 550 °С составляет 1,32 А/см². При более высоких плотностях тока на поляризационных кривых проявляется дополнительная "вторая" волна. Подобные явления можно объяснить протеканием параллельной реакции объемного восстановления урана в глубине приэлектродного слоя восстановленным на электроде щелочным металлом, вследствие чего происходит уменьшение реальной плотности тока по сравнению с исходной.



Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %; температура: 550 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения — Cl^-/Cl_2

Рисунок 41 — Поляризационная кривая, измеренная в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$

3.2 Электродные процессы с участием ионов урана и неодима

Основной интерес в процессе электролитического растворения урановых сплавов представляют ионы неодима, по нескольким технологически важным причинам.

1. Поведение ионов неодима моделирует поведение ионов других РЗЭ, ввиду близости электрохимических свойств [41].

2. В процессе переработки урановых сплавов ионы неодима будут накапливаться в электролите, что определяет важность изучения процесса выделения свободного от неодима урана в этих условиях.

3. Ионы неодима составляют большинство из всех РЗЭ в отработавшем ядерном топливе [104].

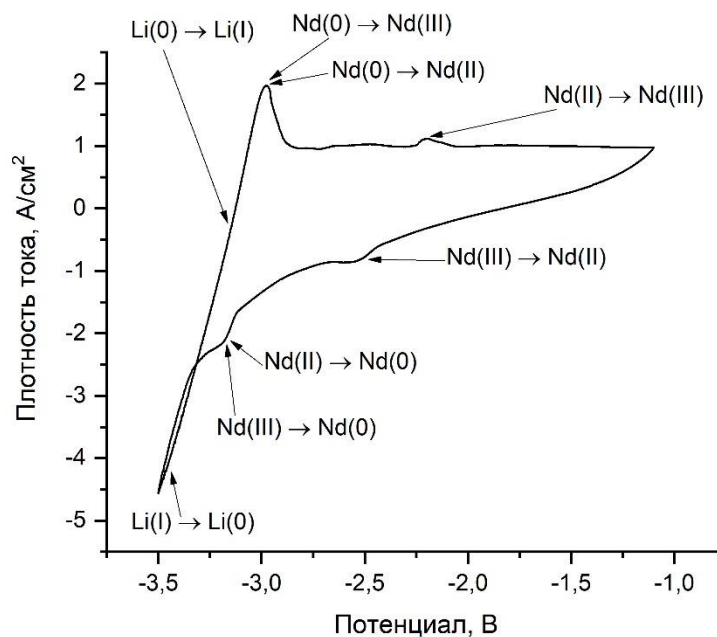
4. Ионы неодима могут моделировать поведение ионов других РЗМ в процессе электролитической переработки урановых сплавов.

С целью анализа возможностей разделения урана и неодима, а также сравнения электрохимических свойств этих элементов было проведено несколько серий экспериментов в расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ с добавками хлоридов урана и неодима.

Для предварительного изучения поведения ионов неодима в системе $\text{LiCl}-\text{KCl}$ была проведена съемка циклической вольтамперограммы с добавками только NdCl_3 . Полученные данные приведены на рисунке 42.

На вольтамперограмме, снятой в широком интервале потенциалов (рисунок 42), видно выделение и растворение щелочного металла. Как было показано ранее (рисунок 32) катодная волна восстановления ионов лития лежит в области $-3,55\text{ В}$, а анодная волна окисления лития при $-3,2\text{ В}$.

Очевидно, что щелочной металл вступает в реакцию с ионами неодима и перезаряжает их, что косвенно подтверждается скачком потенциалов в области от $-3,5$ до $-3,2\text{ В}$.



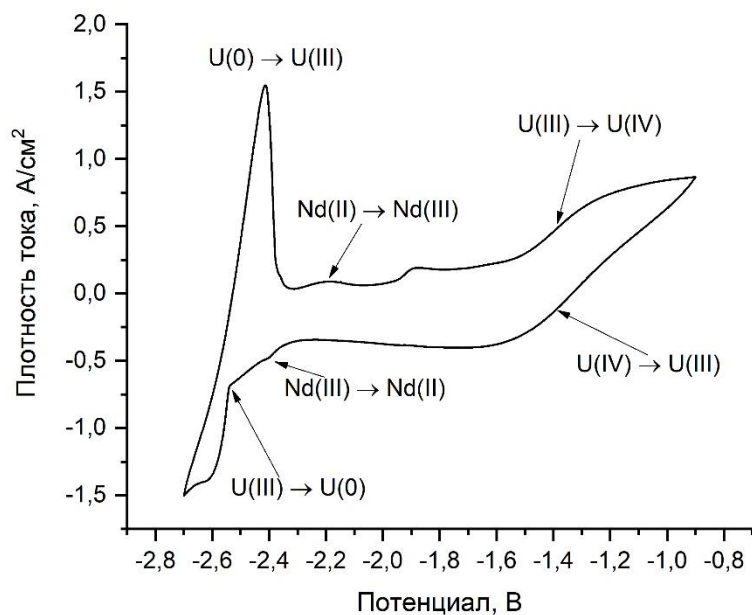
Концентрация NdCl_3 : 3,2 мас. %; температура измерения: 550 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки потенциала: 200 мВ/с

Рисунок 42 – Циклическая вольтамперограмма, измеренная в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{NdCl}_3$

Также на рисунке 42 при $-3,02$ В наблюдаем анодную волну окисления металлического неодима ($\text{Nd}(0) \rightarrow \text{Nd}(\text{III})$, $\text{Nd}(0) \rightarrow \text{Nd}(\text{II})$), в то время как катодная волна восстановления реакций ($\text{Nd}(\text{III}) \rightarrow \text{Nd}(0)$, $\text{Nd}(\text{II}) \rightarrow \text{Nd}(0)$) наблюдается при $-3,14$ В. Также обнаружены небольшие пики в более положительной области, анодный при $-2,17$ В и катодный при $-2,53$ В. По-видимому, данные пики связаны с реакцией перезаряда ионов неодима $\text{Nd}(\text{III}) \rightarrow \text{Nd}(\text{II}) \rightarrow \text{Nd}(\text{III})$.

На следующем этапе провели изучение электрохимического поведения системы при совместном присутствии ионов неодима и урана. Была получена циклическая вольтамперограмма в широком диапазоне потенциалов, приведенная на рисунке 43.

При потенциале около $-2,55$ В наблюдается катодный пик реакции выделения урана $\text{U}(\text{III}) \rightarrow \text{U}(0)$, а при $-2,42$ В анодный пик обратной реакции $\text{U}(0) \rightarrow \text{U}(\text{III})$. Реакция перезаряда ионов неодима $\text{Nd}(\text{III}) \rightarrow \text{Nd}(\text{II}) \rightarrow \text{Nd}(\text{III})$ отражается в анодном при $-2,20$ В и катодном при $-2,40$ В циклах. Пиков относящихся к реакции с участием $\text{Nd}(0)$ не наблюдается, так как потенциалы этих реакций находятся в более электроотрицательной области (рисунок 43).



Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %, NdCl_3 : 0,8 мас. %; температура: 550 °С;
рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки
потенциала: 200 мВ/с

Рисунок 43 – Циклическая вольтамперограмма, измеренная в расплаве
 $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3-\text{NdCl}_3$

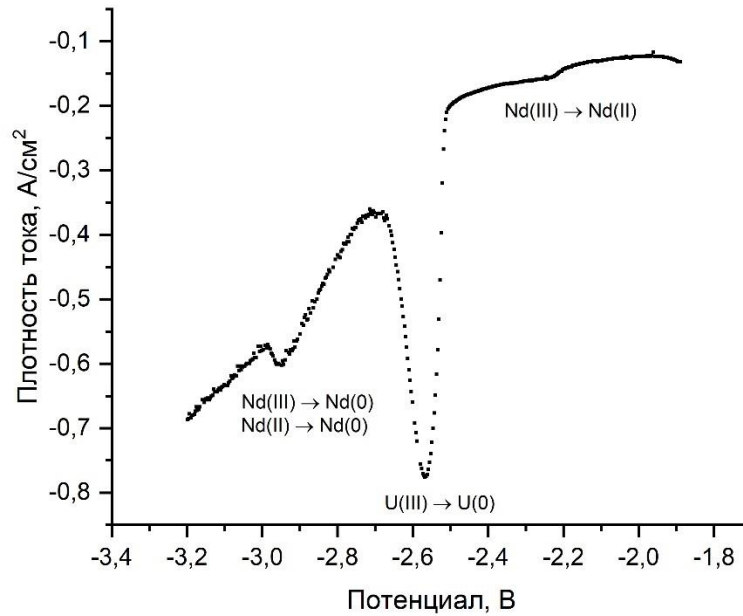
С целью более точного разрешения разницы потенциалов при катодном восстановлении ионов урана и неодима в системе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3-\text{NdCl}_3$ были сняты квадратно-волновые вольтамперограммы при низких частотах, представленные на рисунке 44.

Как видно на рисунке (44) основной пик восстановления урана (III) до металла наблюдается при $-2,58$ В, в то время как пик восстановления Nd(III) и Nd(II) до металла наблюдается при $-2,95$ В. Разница между потенциалами выделения урана и неодима составляет 350–370 мВ, что достаточно для их эффективного разделения. потенциостатическими методами.

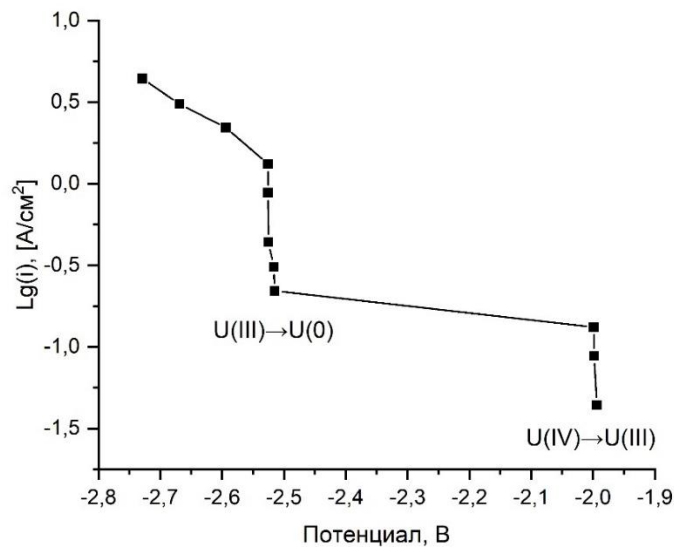
Для изучения электродных процессов были проведены съемки хронопотенциограмм и катодных поляризационных кривых.

Полученные данные (рисунок 45) показывают, что при добавлении в электролит хлорида неодима в аналогичных условиях (концентрации в электролите UCl_3 7,1 мас. % и температура 550 °С) предельная диффузионная плотность тока разряда урана в системе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3-\text{NdCl}_3$ при

концентрациях UCl_3 7,1 мас. % и $NdCl_3$ в электролите 0,8 мас. % имеет идентичное значение $-1,32 \text{ A/cm}^2$. Таким образом, введение в электролит ионов неодима не влияет на процесс электровосстановления урана.

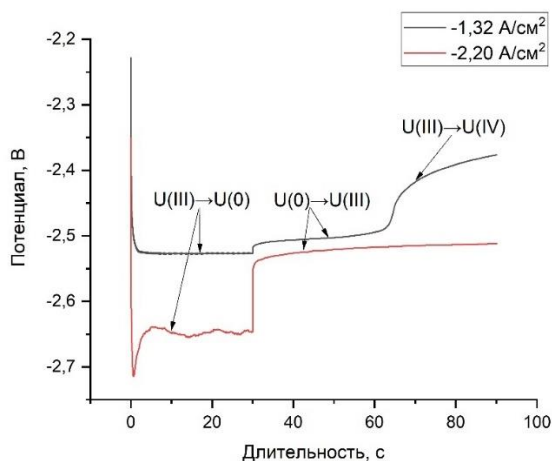


Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %, $NdCl_3$: 0,8 мас. %; температура: 550 °C; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; частота развертки: 20 Гц
Рисунок 44 – Квадратно-волновая вольтамперограмма, измеренная в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3-NdCl_3$



Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %, $NdCl_3$: 0,8 мас. %; температура: 550 °C; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 .
Рисунок 45 – Катодная поляризация, измеренная в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3-NdCl_3$

Возможный одновременный разряд на катоде ионов урана и неодима отражается на характере хронопотенциограмм (рисунок 46) при плотностях тока, превышающих $-1,32 \text{ A/cm}^2$. Например, при плотности тока $-2,20 \text{ A/cm}^2$ в ходе электровосстановления наблюдается существенная деполяризация процесса, связанная с ростом осадка вследствие вторичного электровосстановления с участием неодима.



Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %, NdCl_3 : 0,8 мас. %; температура: 550 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; отключение тока: через 30 с; последующее измерение: в течение 70 с.

Рисунок 46 – Хронопотенциограммы, измеренные в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3-\text{NdCl}_3$

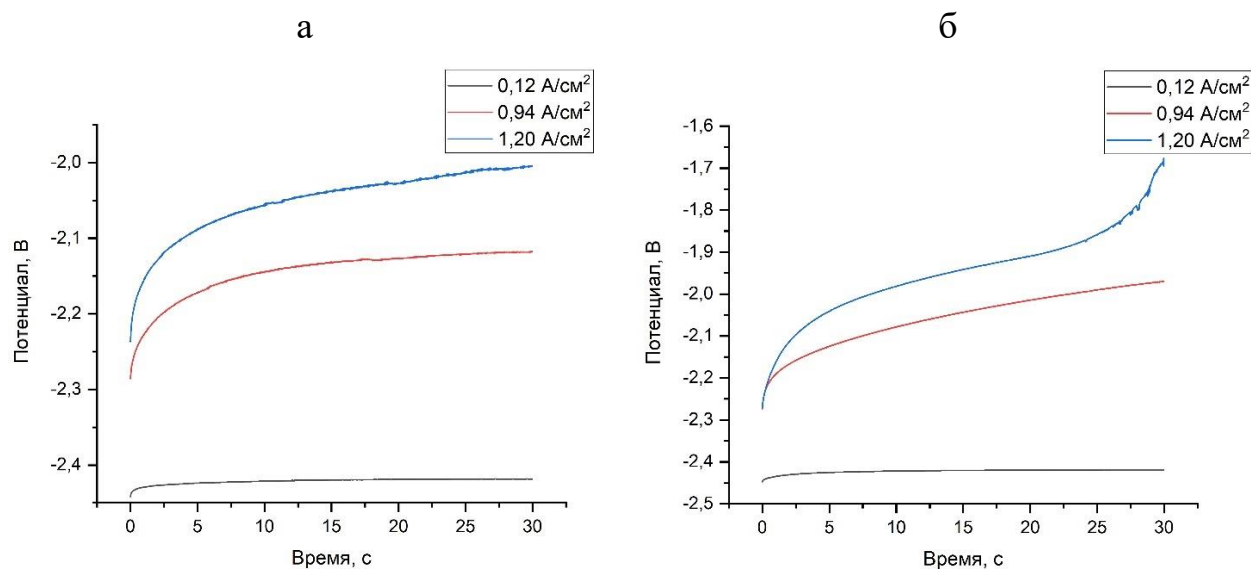
3.3 Электродные процессы с участием уран-палладиевых сплавов

Проведено исследование процессов анодной поляризации сплавов уран-палладий, моделирующих продукт переработки ОЯТ, гальваностатическим коммутаторным и хронопотенциометрическим методом.

Все эксперименты выполнены в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. %, рабочий электрод U–Pd сплавы (1,5 мас. % и 10,0 мас. % палладия в сплаве). На рисунке 47 представлены хронопотенциограммы для вышеописанных сплавов.

При плотностях тока менее $0,94 \text{ A/cm}^2$ присутствие палладия в материале электрода не отражается на характере кривых «потенциал – время» анодного растворения урановых сплавов. Каких-либо перегибов на кривых включения,

связанных с наложением электродных процессов при низких плотностях тока (ниже $0,94 \text{ A/cm}^2$) обнаружить не удалось.



а – U–Pd1,5 мас. %, б – U–Pd10,0 мас. %

Рисунок 47 – Зависимости «потенциал – время», зафиксированные в процессе анодного растворения сплава в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$, плотностях тока $0,12-1,20 \text{ A/cm}^2$

Вместе с тем в сплаве с содержанием палладия 10,0 мас. % при плотностях тока выше $1,0 \text{ A/cm}^2$ на хронопотенциограммах появляется перегиб, сопровождающийся ростом потенциала, что может быть обусловлено достижением потенциала растворения интерметаллида UPd_3 [67, 68]. При растворении сплава с содержанием палладия 1,5 мас. % даже при максимальных для использованного прибора токах ($1,20 \text{ A/cm}^2$) таких перегибов не наблюдается.

Поляризационные кривые анодного растворения урановых сплавов, содержащих 1,5 и 10,0 мас. % палладия имеют подобный характер.

Увеличение плотности анодного тока до $0,7 \text{ A/cm}^2$ приводит к значительной поляризации, что может привести к ионизации примесных компонентов и растворению интерметаллидов палладия.

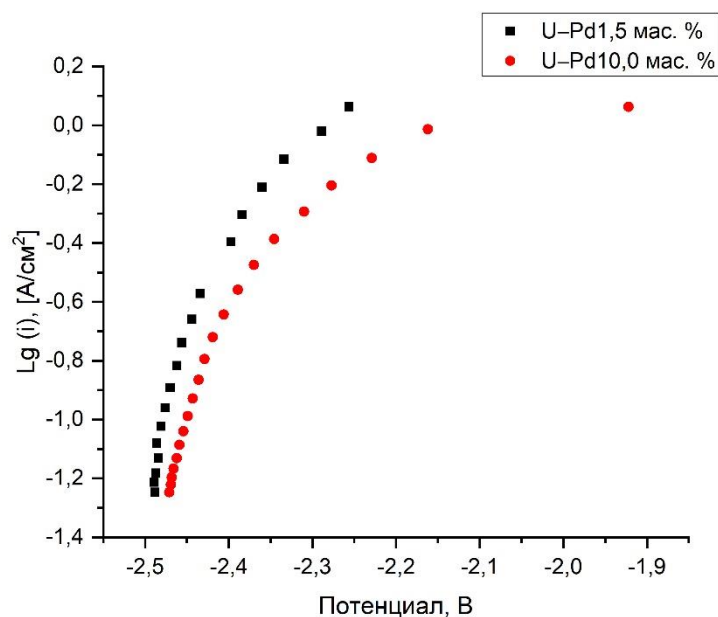


Рисунок 48 – Анодные поляризации сплавов U–Pd в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$, рабочий электрод U–Pd сплав (торцевой, диаметр 10,5 мм), электрод сравнения – Cl^-/Cl_2

Была проведена серия экспериментов по гальваностатическому анодному растворению U–Pd сплава при плотностях тока $0,35\text{ A/cm}^2$ (для 10,0 мас. % палладия в сплаве). В эксперименте использовали катодный узел, описанный в разделе 2.3.3. Электролитическое выделение проводили поэтапно с интервалом в 5 часов.

После окончания каждого цикла электролитического выделения отбирали пробу электролита для химического анализа на содержание урана и палладия. Пробоотбор проводили кварцевым капилляром. Изменение содержания урана в солевом расплаве в процессе анодного растворения сплавов уран-палладий представлено на рисунке 49.

Из данных, представленных на рисунке 49, видно, что процесс анодного растворения переходит в режим насыщения, при этом концентрация урана в расплаве практически перестает изменяться. Данное насыщение может быть связано с превышением растворимости трихлорида урана в электролите при заданных условиях и образованием твердой фазы — соединения K_2UCl_5 [105]. В результате проведенных экспериментов и полученных данных о процессе анодного растворения сплавов урана с палладием можно сделать вывод, что при

плотностях тока до $0,35 \text{ A/cm}^2$ не происходит растворения палладия и перехода его из металлической фазы в солевой расплав.

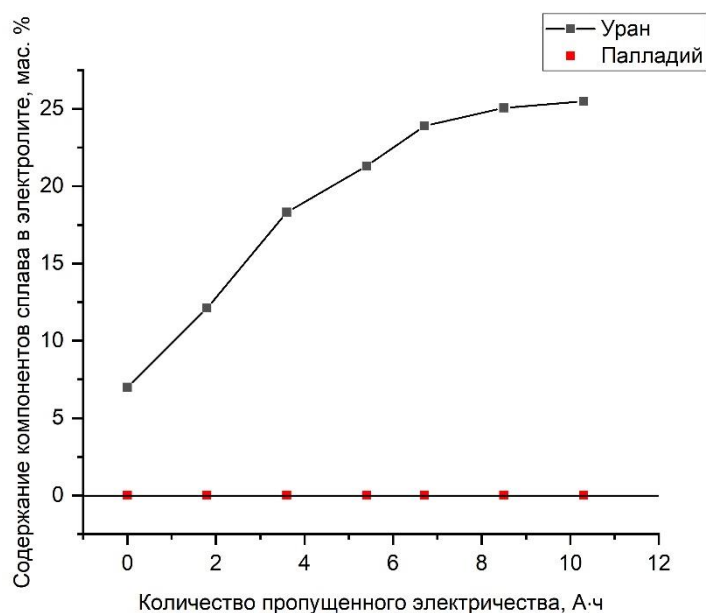


Рисунок 49 – Содержание урана и палладия в электролите при анодном растворении сплава U–Pd10,0 мас. % в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % – начальная концентрация) при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$

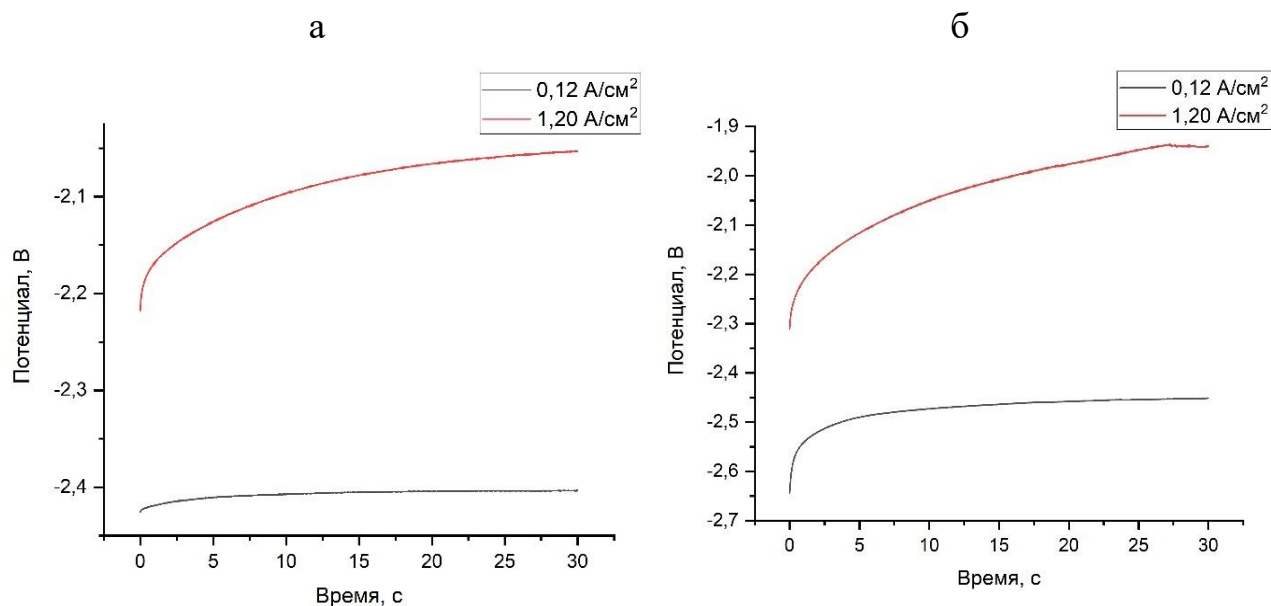
3.4 Электродные процессы с участием сплавов уран-палладий-неодим

Для определения величины сдвига электродного потенциала сплава U–Pd–Nd в данной работе гальваностатическим коммутаторным и хронопотенциометрическим методами изучены процессы анодной поляризации урановых сплавов, содержащих палладий и неодим. Все эксперименты проводились в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученные хронопотенциограммы приведены на рисунке 50.

При плотностях тока до $1,20 \text{ A/cm}^2$ присутствие заданных концентраций палладия и неодима в материале электрода не отражается на характере кривых «потенциал – время» анодного растворения урановых сплавов. Каких-либо перегибов на кривых включения, связанных с наложением электродных процессов при плотностях тока до $1,20 \text{ A/cm}^2$ обнаружить не удалось.

Вместе с тем в сплаве с высоким содержанием неодима (10,0 мас. %) при плотностях тока $1,20 \text{ A/cm}^2$ на хронопотенциограммах отмечена нестабильность,

что может быть обусловлено разрушением поверхности анода или осыпанием интерметаллида UPd_3 .



а – U–Pd1,5–Nd1,0 мас. %, б – U–Pd1,5–Nd10,0 мас. %

Рисунок 50 – Зависимости «потенциал – время», зафиксированные в процессе анодного растворения сплава в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$ 10,1 мас. % при температуре $550\text{ }^{\circ}C$, плотностях тока 0,12–1,20 А/см²

Вывод об отсутствии влияния на характер растворения увеличения концентрации палладия и неодима в материале электрода подтверждается сравнением поляризационных кривых (рисунок 51) для сплавов с 1,5 мас. % палладия и от 1,0 до 10,0 мас. % неодима.

На кривых «плотность тока – потенциал», снятых при изучении анодной поляризации сплавов U–Pd1,5–Nd10,0 мас. %, за волной остаточного тока отмечен линейный участок при плотностях тока от 0,1 до 0,4 А/см², соответствующий растворению урана. Исходя из полученных данных, нами сделан вывод, что рекомендуемая анодная плотность тока не должна превышать 0,4 А/см².

Как и в случае с изучением U–Pd сплавов была проведена серия экспериментов по гальваностатическому анодному растворению U–Pd–Nd сплава при плотности тока 0,35 А/см² (для 10,0 мас. % неодима в сплаве). Электролитическое выделение проводили аналогичным ранее описанному образом с интервалом в 5 часов.

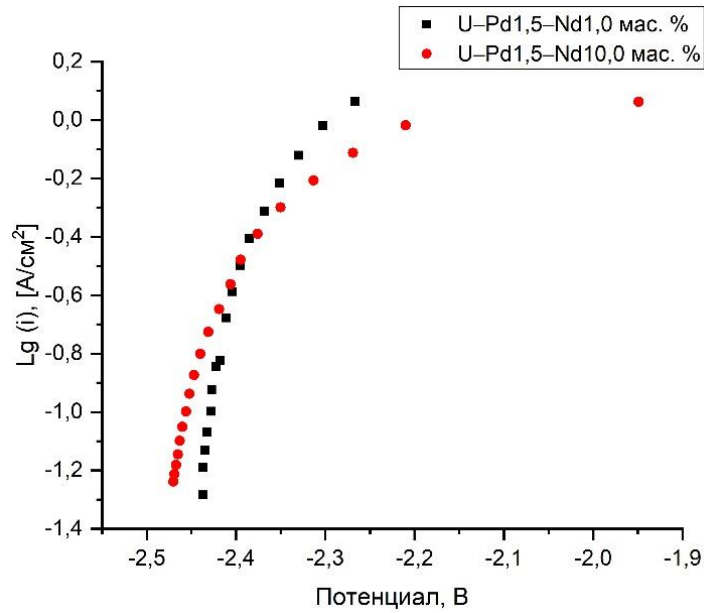


Рисунок 51 – Анодная поляризация сплавов U–Pd–Nd в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$

После окончания каждого цикла электролиза отбирали пробу электролита для анализа расплава на содержание урана, палладия и неодима. Изменение содержания компонентов сплава в солевом расплаве в процессе анодного растворения электрода представлено на рисунке 52.

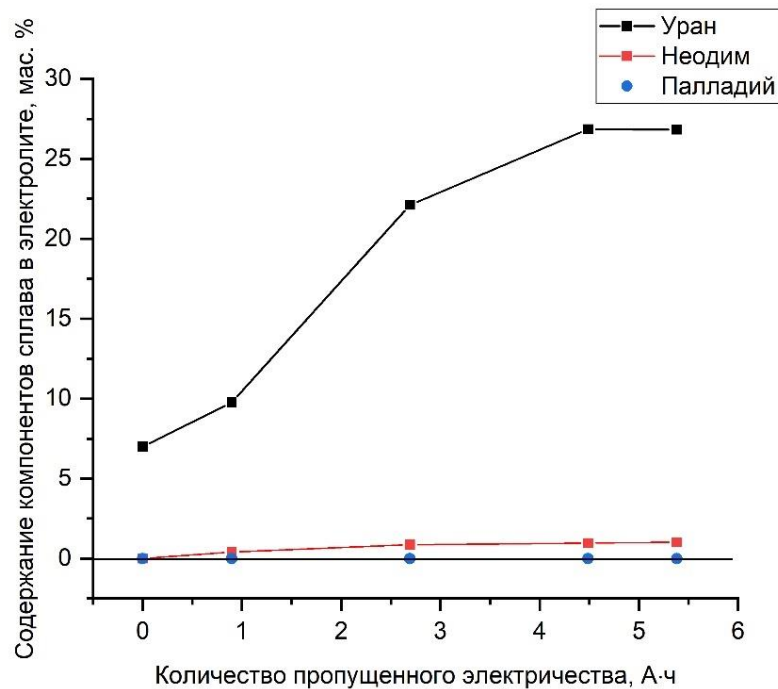


Рисунок 52 – Содержание компонентов сплава в электролите во время анодного растворения U–Pd1,5–Nd10,0 мас. % в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10,1 мас. % – изначальная концентрация) при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$

Полученные данные о ходе растворения U–Pd–Nd сплава в электролите (рисунки 49, 52) показали, что в данных условиях палладий, входящий в анодный материал, не переходит в солевой расплав. Неодим накапливается в электролите в существенно меньшем количестве, чем уран, что указывает на то, что плотность тока в $0,35 \text{ А/см}^2$ и выше соответствует преимущественному растворению урана. Скорость накопления урана в расплаве снижается при достижении его концентрации в электролите около 25 мас. %, что соответствует фазовой диаграмме состояния данной системы [105].

Выводы по главе 3

1. Подтверждены литературные данные как зарубежных авторов [19, 73], так и коллег с кафедры РМиН УрФУ [23] об одностадийности электровосстановления урана. Определены потенциалы восстановления ионов урана (III) в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ при различных условиях. Подтвержден диффузионный режим электровосстановления/окисления U(0) и U(III). Получены данные о предельной диффузионной плотности тока разряда урана при концентрации в электролите UCl_3 7,1 мас. % и температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученные данные о предельной плотности разряда урана в системе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3-\text{NdCl}_3$ при концентрациях UCl_3 7,1 мас. % и NdCl_3 в электролите 0,8 мас. %.

2. Показано, что потенциал восстановления ионов неодима, переходящих в электролит при анодном растворении сплавов с ураном, на $300-370 \text{ мВ}$ отрицательнее потенциала разряда ионов урана, что обеспечивает их электрохимическое разделение в катодном процессе.

3. Изучены анодные процессы U–Pd сплавов. Кривые анодной поляризации состоят только из одной волны окисления, которую можно отнести к растворению металлического урана. Получены рекомендуемые плотности токов растворения урана из сплавов U–Pd. Показано, что палладий не переходит в электролит и концентрируется в анодных шлаках.

4. Изучены анодные процессы U–Pd–Nd сплавов. Получены рекомендуемые плотности токов растворения урана из урановых сплавов, содержащих палладий и неодим. В электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % при $550\text{ }^\circ\text{C}$, рекомендуемая анодная плотность тока составила $0,4\text{ A/cm}^2$. При плотности тока $0,35\text{ A/cm}^2$, даже при длительном растворении сплава ($10\text{ A}\cdot\text{ч}$) палладий в расплав не переходит, а ионы неодима накапливаются в значительных количествах в электролите только при растворении сплава с его содержанием 10,0 мас. %.

5. Реальная концентрация компонентов сплава в технологической цепочке переработки отработавшего ядерного топлива будет значительно ниже, чем 10 мас. %, соответственно, замедлится и нежелательный процесс перехода неодима в расплав. В процессе электролитической переработки сплавов не будет достигаться и предельное содержание ионов урана в расплаве вследствие его постоянного выделения на катоде.

6. Выбраны предварительные параметры процесса электролитического выделения урана из сплавов с имитаторами ПД: в электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % при $550\text{ }^\circ\text{C}$ рекомендуемая анодная плотность тока составляет не более $0,4\text{ A/cm}^2$, а начальная катодная плотность тока не должна превышать $1,32\text{ A/cm}^2$.

ГЛАВА 4 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА

Задача подтверждения и уточнения определенных на основании электрохимических исследований возможных технологических параметров электролитической переработки модельного отработавшего ядерного топлива и отработка методики реализации электролитического выделения урана, была решена путем экспериментальных исследований процесса на укрупнённом лабораторном электролизере.

4.1 Электролитическое выделение урана

4.1.1 Влияние плотности тока и времени электролитического выделения

Проведен анализ влияния плотности тока электролитического выделения на результаты электролитического выделения урана в расплавах на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ при постоянстве прочих условий. В качестве результатов процесса определяли выход по току в расчете на трехэлектронную схему разряда, захват электролита катодным осадком и морфологию осадка.

Серия опытов выполнена при изменении начальной катодной плотности тока и фиксированной концентрации UCl_3 в электролите 10,1 мас. %, температуре 550 °С. Удельное количество электричества в большинстве опытов составляло 1,0 А·ч/см². Результаты экспериментов приведены в таблице 3.

Внешний вид полученных при различных плотностях тока катодных осадков представлен на рисунке 53. Фотографии отмытого от электролита металла приведены на рисунке 54.

При начальной катодной плотности тока 0,05 А/см² формировался сплошной осадок, количественно отделить который от материала катода не удалось. Фотография оставшегося на катоде покрытия приведена на рисунке 55. При этом выход по току был равен 100 % (с учетом отделенного металла и в

предположении того, что сплошной осадок состоит полностью из металлического урана), а захват электролита катодным осадком составил 7,1 %.



0,05 A/cm²



0,1 A/cm²



0,2 A/cm²



0,4 A/cm²



0,6 A/cm²



0,8 A/cm²

Рисунок 53 – Катодные осадки, полученные в ходе электролитического выделения урана при различных начальных плотностях катодного тока

Таблица 3 – Результаты электролитического выделения урана при варьировании катодной плотности тока

Начальная катодная плотность тока, А/см ²	Морфология осадка	Захват электролита, мас. %	Выход по току, %
0,05	покрытие + сростки	7,1	100,0
0,1	сплошной + сростки	14,3	93,7
0,2	сростки + пластины	13,2	92,3
0,4	сростки + пластины	9,4	93,8
0,6	иглы	18,5	77,3
0,8*	иглы	25,7	72,9

* — удельное количество электричества: 0,5 А·ч/см²

При повышении начальной катодной плотности тока до 0,6–0,8 А/см² происходит смена морфологии катодного осадка. Осадок приобретает игольчатую форму, что, с одной стороны, существенно облегчает его съем с катода, но, с другой стороны, увеличивает захват электролита до 20 %. Ограничения при использовании режимов повышенной плотности тока связаны с ростом игл осадка по направлению силовых линий, что приводит к замыканию катода и анода ванны и соответствующему снижению выхода по току.

Чистота полученного металла в целом соответствует требуемой (таблица 4). Обнаруженное увеличение содержания некоторых элементов, прежде всего, лития и калия связано с недостаточной полнотой отмывки образцов от захваченного электролита.

Таким образом, при концентрации UCl₃ в электролите 10,1 мас. %, температуре процесса 550 °С и удельном количестве пропущенного электричества до 1,0 А·ч/см² максимальный выход по току, минимальное значение захвата электролита и требуемая чистота катодного продукта достигнуты в опытах с начальной катодной плотностью тока 0,2–0,4 А/см². Эти

величины приемлемы и с точки зрения необходимой производительности электролизной ванны.



0,05 A/cm²



0,1 A/cm²



0,2 A/cm²



0,4 A/cm²



0,6 A/cm²



0,8 A/cm²

Рисунок 54 – Отмытый от электролита катодный металлический уран, полученный в ходе электролитического выделения урана при различных начальных плотностях катодного тока

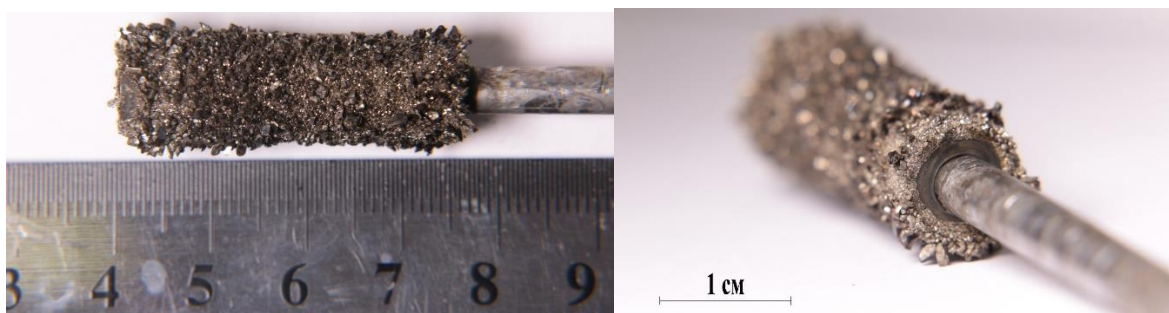


Рисунок 55 – Фотография оставшегося на катоде уранового покрытия после гидromеталлургической обработки осадка урана, полученного при начальной катодной плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$

Таблица 4 – Результаты химического анализа чернового металла и электрорафинированного продукта, полученного при концентрации UCl_3 электролите 10,1 мас. %, температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$, начальной катодной плотности тока $0,2$ и $0,8 \text{ A/cm}^2$, удельном количестве электричества $1,0$ и $0,5 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$

Элемент	Черновой металл, мас. %	$0,2 \text{ A/cm}^2$, $1,0 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$, мас. %	$0,8 \text{ A/cm}^2$, $0,5 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$, мас. %
Li	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
Ti	$2,5 \cdot 10^{-4}$	не обнаружено	не обнаружено
Cr	$1,6 \cdot 10^{-3}$	не обнаружено	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Ni	$1,1 \cdot 10^{-3}$	не обнаружено	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2,8 \cdot 10^{-4}$	не обнаружено	не обнаружено
Zr	$1,4 \cdot 10^{-4}$	не обнаружено	не обнаружено
Mo	$2,4 \cdot 10^{-3}$	не обнаружено	не обнаружено
W	$5,5 \cdot 10^{-5}$	не обнаружено	не обнаружено
Pb	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	не обнаружено
K	не обнаружено	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$< 1,0 \cdot 10^{-1}$
Fe	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$	не обнаружено	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$

4.1.2 Влияние концентрации компонентов электролита

Было исследовано влияние концентрации трихлорида урана в электролите на показатели процесса электролитического осаждения урана и морфологию получаемого катодного продукта. В серии опытов начальную катодную

плотность тока поддерживали равной $0,4 \text{ A/cm}^2$. Во избежание потенциального замыкания анода и катода растущими иглами катодного осадка удельное количество электричества ограничили $0,5 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$.

Сравнительный анализ показателей представлен в таблице 5, фотографии катодных продуктов, полученных при различных концентрациях урана в электролите, при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$ и удельном количестве пропущенного электричества $0,5 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$, приведены на рисунке 56.

Таблица 5 – Результаты опытов по электролитическому осаждению урана при варьировании концентрации UCl_3 в электролите (начальная катодная плотность тока $0,4 \text{ A/cm}^2$, температура $550 \text{ }^\circ\text{C}$, удельное количество электричества $0,5 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$)

Концентрация урана в расплаве,	Морфология осадка	Захват электролита, %	Выход по току, %
5,4	иглы	33,5	84,0
10,1	сростки	16,5	92,6
17,4	иглы	20,7	76,7



Концентрация UCl_3
5,4 мас. %



Концентрация UCl_3
10,1 мас. %



Концентрация UCl_3
17,4 мас. %

Рисунок 56 – Фотография катодных осадков, полученных в электролитах с разной концентрацией урана и начальной катодной плотностью тока $0,4 \text{ A/cm}^2$

На основании представленных данных показано, что снижение концентрации UCl_3 в электролите до 5,4 мас. % приводит к изменению морфологии катодного осадка, а также снижению выхода по току и прогнозируемому для игольчатых кристаллов увеличению захвата электролита. Несмотря на легкость отделения осадка от катода уже в ходе первой стадии отмывки, данный режим представляется неперспективным, что связано, прежде всего, с отмеченным процессом интенсивного удлинения игл катодного осадка в направлении анода (рисунок 56), что может приводить к короткому замыканию электрохимической ячейки. При увеличении концентрации UCl_3 в электролите до 17,4 мас. % наблюдали снижение выхода по току, а также нежелательное увеличение захвата электролита катодным осадком.

Из полученных данных можно сделать вывод, что для режимов электролитического выделения, концентрация трихлорида урана в электролите должна составлять около 10,1 мас. %.

4.1.3 Влияние температуры

Описанные выше эксперименты проведены при температуре 550 °С, которая обеспечивает формирование альфа-урана в ромбической сингонии. Представляло интерес провести процесс электрокристаллизации урана при температуре, соответствующей образованию бета-урана (тетрагональная пространственная группа). Действительно, повышение температуры до 720 °С при начальной катодной плотности тока 0,2–0,4 А/см² привело к изменению морфологии катодного осадка металла с дендритного на сферолитный (таблицы 6, 7 и рисунки 57, 58). При этом существенный рост температуры проведения процесса приводил к значительному увеличению количества возгонов.

Дополнительной проблемой явилось то, что, по-видимому, в закаленном состоянии бета-уран чрезвычайно активен – он бурно реагирует в ходе отмывки с 1 М азотной кислотой, причем реакция самоускоряется. В связи с этим первоначальная отмывка от электролита азотной кислотой была

кратковременной, в результате чего увеличилось количество стадий отмывки в этиловом спирте. Тем не менее при 720 °С получен катодный осадок высокой чистоты, что подтверждается химическим анализом (таблица 8).

Таблица 6 – Результаты опытов по электролитическому выделению урана при варьировании температуры, концентрация UCl_3 в электролите 10,1 мас. %, удельное количество электричества 1,0 А·ч/см², начальная катодная плотность тока 0,2 А/см²

Температура, °С	Морфология осадка	Захват электролита, мас. %	Выход по току, %
550	сростки + покрытие	13,2	92,3
720	сферолиты	22,7	91,2

Таблица 7 – Результаты опытов по электролитическому выделению урана при варьировании температуры, концентрация UCl_3 в электролите 10,1 мас. %, удельное количество электричества 1,0 А·ч/см², начальная катодная плотность тока 0,4 А/см²

Температура °С	Морфология осадка	Захват электролита, мас. %	Выход по току, %
550	сростки + пластины	9,4	93,8
720	сферолиты	20,9	99,3

Положительной стороной процесса электролитического выделения урана при повышении температуры до 720 °С является его электрокристаллизация в бета-модификации в форме компактных сферолитов, что исключает опасность замыкания электродов. Сложности возникают при гидрометаллургической переработке катодного продукта вследствие его высокой химической активности, что может привести к потерям металла.

Замена технологии гидрометаллургического разделения катодного осадка урана и электролита на потенциально возможный вариант переплава катодного продукта с дальнейшей фильтрацией исключит отмеченную сложность и сделает данный метод перспективным для реализации процесса электролитического выделения урана.



550 °C



720 °C

Рисунок 57 – Катодные осадки, полученные в ходе электролитического выделения урана при различных температурах, концентрации UCl_3 в электролите 10,1 мас. %, начальной катодной плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ и удельном количестве пропущенного электричества $1,0 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$



Рисунок 58 – Отмытый от электролита катодный осадок урана, полученный в ходе при температуре 720 °C , концентрации UCl_3 в электролите 10,1 мас. %, начальной катодной плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ и удельном количестве пропущенного электричества $1,0 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$

Таблица 8 – Результаты химического анализа катодного продукта, полученного при температуре 720 °С, концентрации UCl_3 в электролите 10,1 мас. %, начальной катодной плотности тока 0,2 А/см² и удельном количестве пропущенного электричества 1,0 А·ч/см²

Элемент	Черновой металл, мас. %	Электрорафинированный продукт, мас. %
Li	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
Cr	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Nb	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
Mo	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
La	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$
Nd	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
W	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Pb	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Fe	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$

При повышении температуры до 850 °С, в целях получения гамма-модификации урана, количество возгонов электролита возросло многократно, что вызвало сложности с эксплуатацией электролизера.

4.2 Электролитическое выделение урана из сплавов с палладием

Данная часть исследования посвящена уточнению условий реализации процесса электролитической очистки урана от благородных металлов (на примере палладия). Были изготовлены аноды различной массы (таблица 9) из U–Pd сплавов по методике, детально описанной в главе 2 (раздел 2.2.1). Здесь и далее в скобках указано среднее содержание палладия в анодных образцах. Эксперименты проводили в расплаве 3LiCl–2KCl– UCl_3 10,1 мас. %, температуре процесса 550 °С, а также удельном количестве пропущенного электричества 1,0 А·ч/см².

Таблица 9 – Загрузка U–Pd сплава с содержанием палладия в общей массе анода 1,58 мас. %

Номер образца	Масса сплава, г	Pd, мас. %	U _{мет} , Г	Pd _{мет} , Г
1	53,37	1,54	52,55	0,82
2	49,36	1,64	48,55	0,81
3	71,23	1,57	70,11	1,12
Общая масса	173,96	1,58	171,21	2,75

Фотографии полученных катодных осадков показаны на рисунке 59, а параметры проведения процессов вместе с основными характеристиками электролитического выделения сведены в таблицу 10.

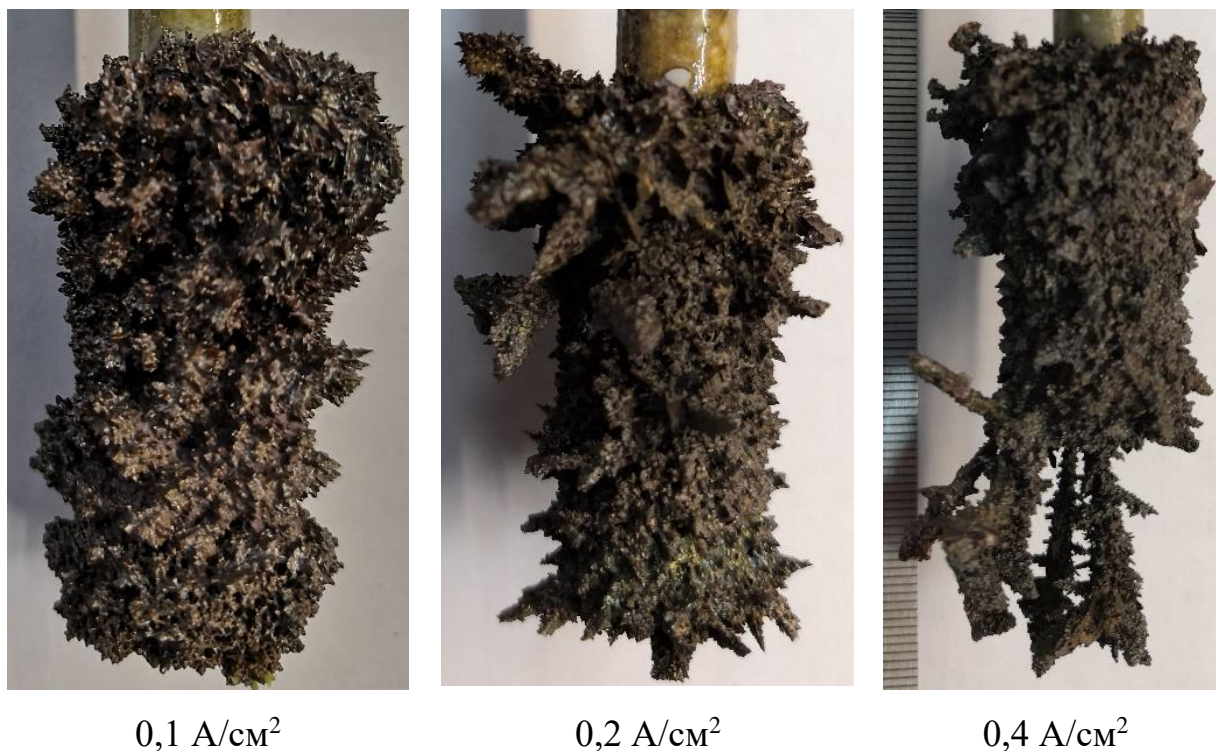


Рисунок 59 – Катодные осадки, полученные в ходе электролитического выделения урана из U–Pd сплава с содержанием палладия в общей массе анода 1,58 мас. % при различных катодных плотностях тока

Химический анализ показал высокую чистоту получаемого металлического урана (таблица 11). Тем не менее, в связи с высокой концентрацией урана в пробе и наложением спектральных линий произвести более точную количественную оценку содержания палладия и молибдена в

данном опыте не представляется возможным. Химический анализ электролита приведен на таблице 12.

Таблица 10 – Результаты опытов по электролитическому выделению урана из U–Pd сплава с содержанием палладия в общей массе анода 1,58 мас. % при варьировании начальной катодной плотности тока, удельное количество электричества 1,0 А·ч/см²

Начальная катодная плотность тока, А/см ²	Захват электролита, мас. %	Выход по току, %
0,1	24,5	92,0
0,2	24,8	93,3
0,4	36,6	75,1

Таблица 11 – Результаты химического анализа содержания основных примесей в катодном осадке урана, полученном при анодном растворении U–Pd сплава с содержанием палладия в общей массе анода 1,58 мас. %, концентрации UCl₃ в электролите 10,1 мас. %, температуре процесса 550 °С, начальной катодной плотности тока 0,2 А/см², удельном количестве пропущенного электричества 1,0 А·ч/см²

Элемент	Содержание, мас. %
Pd	<1,0·10 ⁻³
Mo	<1,0·10 ⁻³
Li	<1,0·10 ⁻³

Таблица 12 – Химический анализ электролита после проведения экспериментов электролитической переработки U–Pd сплава с содержанием палладия в общей массе анода 1,58 мас. %

Элемент	Содержание, мас, %
K	47,0
U	7,5
Li	6,7
Na	0,1
Pd	не обнаружено
Mo	не обнаружено

Анализ пробы показал отсутствие в электролите металлического палладия и молибдена. Анодные шламы были подвергнуты гидрометаллургической обработке и направлены на рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены на рисунке 60.

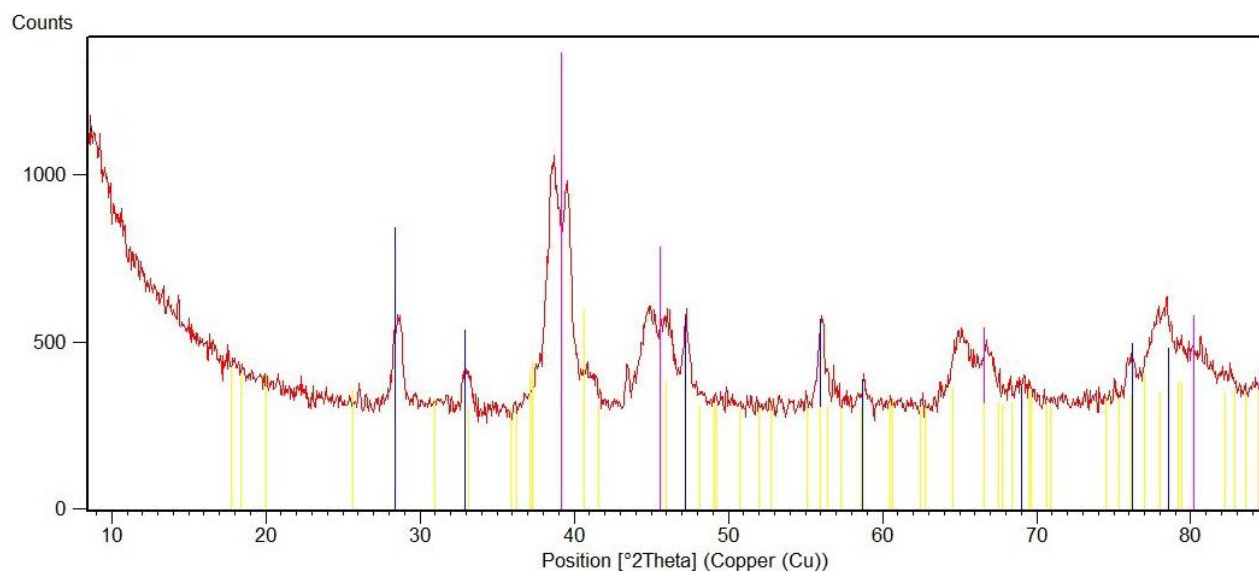


Рисунок 60 – Рентгенофазовый анализ шлама со дна электролизной ванны после проведения экспериментов по электролитическому выделению урана из U–Pd сплава с содержанием палладия в общей массе анода 1,58 мас. %

Выполненный химический анализ показал присутствие палладия в виде металла и интерметаллида Pd_3U (фиолетовые линии металлического палладия, желтые линии интерметаллид Pd_3U). Также в шламе присутствует 0,425 мас. % металлического молибдена (черные линии спектра) и металлический уран (синие линии спектра). Наличие урана в анодном шламе связано с двумя факторами: остаточным содержанием интерметаллида Pd_3U , который присутствует в исходном материале, а также осыпанием катодного металла в экспериментах с относительно высокой плотностью тока. Введенный в состав сплавов палладий полностью концентрируется в анодных шламах.

Распределение палладия по системе приведено в таблице 13.

Таким образом показано, что введенный в состав анода палладий не переходит в электролит и катодный продукт, а практически полностью концентрируется в анодных шламах.

Таблица 13 – Баланс распределения палладия по системе

Анодная масса, г	Катодная масса, г	Электролит, г	Анодный шлам, г
2,75	не обнаружено	не обнаружено	2,75

Начальная катодная плотность, позволившая достичь наилучших показателей выхода по току $> 93 \%$ и наименьшего захвата электролита $< 25 \%$, составила $0,2 \text{ А/см}^2$.

4.3 Электролитическое выделение урана из сплавов, содержащих палладий и неодим

Данная часть экспериментов посвящена уточнению параметров и отработке процесса электролитического выделения урана из сплавов, содержащих благородные металлы (на примере палладия) совместно с редкоземельными металлами (на примере неодима). Были изготовлены образцы U–Pd–Nd сплавов различной массы (таблица 14) по методике, детально описанной в главе 2 (раздел 2.2.2). Здесь и далее в скобках указано среднее содержание палладия и неодима в анодных образцах.

Таблица 14 – Загрузка U–Pd–Nd сплава (с содержанием Pd 1,7 мас. % и Nd 6,2 мас. % в общей массе анода) в анодный узел

Номер образца	Масса сплава, г	Pd, мас. %	Nd, мас. %	U _{мет} , Г	Pd _{мет} , Г	Nd _{мет} , Г
1	66,08	1,53	5,83	61,22	1,01	3,85
2	58,65	2,01	6,68	53,55	1,18	3,92
3	55,48	1,68	5,98	51,23	0,93	3,32
Сумма	180,21	1,73	6,15	166,00	3,12	11,09

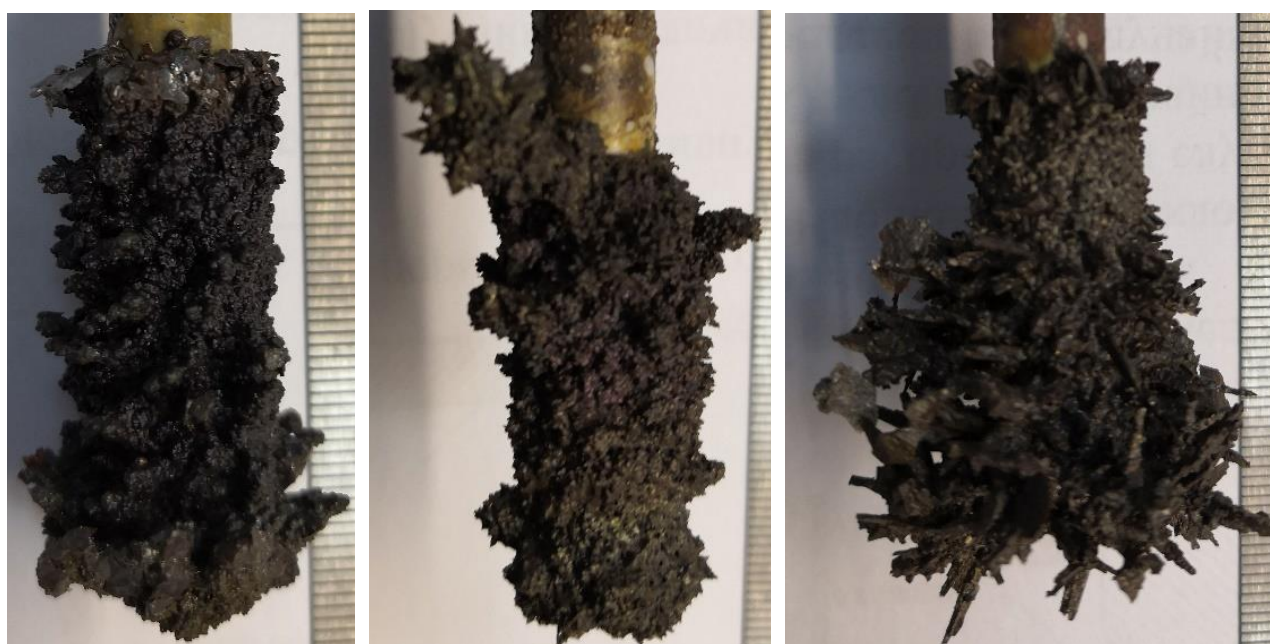
Эксперименты проводили в соответствии с методикой, изложенной ранее (глава 2, раздел 2.3.3), в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. %. Температура во

всех опытах была постоянной и составляла 550 °С. Полученные результаты приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты опытов по электролитическому выделению урана из сплава U–Pd–Nd с содержанием палладия 1,7 мас. % и неодима 6,2 мас. % в общей массе анода при варьировании начальной катодной плотности тока, удельное количество электричества 1,0 А·ч/см²

Начальная катодная плотность тока, А/см ²	Захват электролита, мас. %	Выход по току, %
0,1	33,9	78,8
0,2	18,4	96,3
0,4	41,0	68,7

Полученные катодные осадки металлического урана представлены на рисунке 61. Все они имеют преимущественно дендритную форму.



0,1 А/см²

0,2 А/см²

0,4 А/см²

Рисунок 61 – Катодные осадки, полученные в ходе электролитического выделения урана из U–Pd–Nd сплава с содержанием палладия 1,7 мас. % и неодима 6,2 мас. % в общей массе анода

По окончании экспериментов, из установки был извлечен анодный узел, в котором, как и ожидалось, не осталось анодной массы (рисунок 62). Цилиндры из сплава U–Pd–Nd находились в молибденовой спирали, что позволяло осыпаться анодным шламам в процессе проведения экспериментов на дно тигля.

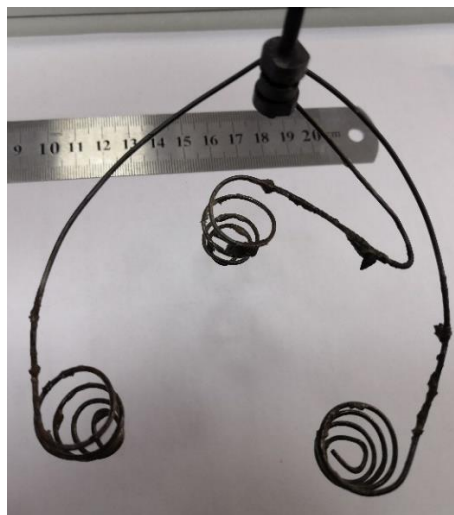


Рисунок 62 – Вид анодного узла после цикла электролитического выделения

Замороженный электролит был извлечен из установки и помещен в сухой перчаточный бокс. В боксе была отделена донная шламовая часть электролита. Ее растворили в 1 М азотной кислоте (HNO_3 , хч, ГОСТ 4461-77). Осадок в виде порошка черного цвета в дальнейшем промывали в 95 % этиловом спирте (ГОСТ 5962-2013).

Химический анализ катодных осадков приведен в таблице 16. Анодные шламы были подвергнуты гидрометаллургической обработке и направлены на рентгенофазовый анализ. Выполненный химический анализ показал присутствие в шламе палладия в виде металла, интерметаллида Pd_3U , металлического урана, металлического неодима, металлического молибдена. Также было обнаружено наличие в анодном остатке интерметаллида Pd_3Nd (рисунок 63) не растворившегося при данных условиях.

Распределение масс компонентов (таблица 17) показало, что весь палладий в виде металла и интерметаллида Pd_3U оказался в анодном шламе.

Таблица 16 – Результаты химического анализа катодного осадка, полученного в ходе электролитического выделения урана из сплава U–Pd–Nd с содержанием палладия 1,7 мас. % и неодима 6,2 мас. % в общей массе анода

Характеристики	Pd, мас. %	Nd, мас. %	Mo, мас. %
0,1 А/см ²	< 0,001	0,001	< 0,001
0,2 А/см ²	< 0,001	0,004	< 0,001
0,4 А/см ²	< 0,001	0,005	< 0,001

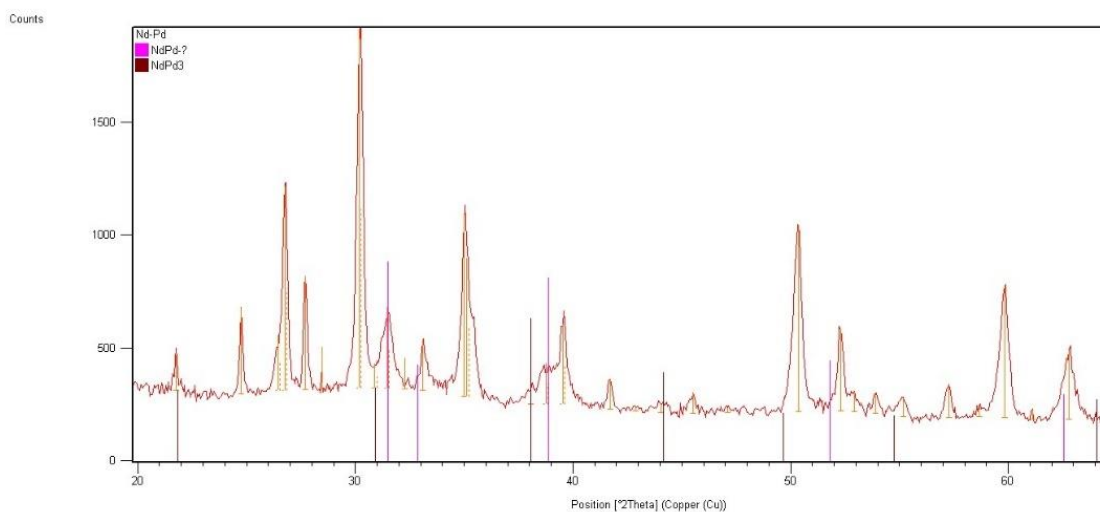


Рисунок 63 – Рентгенофазовый анализ шлама со дна электролизной ванны

Наличие урана в шламе связано с факторами, описанными в разделе 4.2. Основная масса металлического неодима, введенного в анодный материал, распределилась между электролитом и шламом (таблица 17). Очевидно, что неодим, связанный в интерметаллид NdPd₃ [100], не растворился и осыпался на дно ванны.

Таблица 17 – Баланс перераспределения компонентов уранового сплава

Элемент	Исходная анодная масса, г	Катодная масса, г	Электролит, г	Анодный шлам, г
Pd	3,12	не обнаружено	не обнаружено	3,12
Nd	11,09	0,12	6,09	4,88

Полученные катодные осадки свободны от примесей палладия и молибдена, что подтверждает полученные ранее данные. Коэффициент очистки по палладию превышает 5000. Палладий накапливается в анодном шламе, при этом даже при полной выработке анодного урана концентрация его в катодном осадке не превышает 0,001 мас. %. Несмотря на увеличение концентрации неодима в электролите (таблица 18) его содержание в катодном продукте не превышает 0,006 мас. %, что соответствует коэффициентам очистки при выбранных параметрах процесса свыше 10^3 . Данные значения соответствуют требованиям, предъявляемым к очистке от редкоземельных продуктов деления.

Таблица 18 – Результаты химического анализа электролитов, взятых из ванны во время проведения серии электролитического выделения урана из U–Pd–Nd сплава с содержанием палладия 1,7 мас. % и неодима 6,2 мас. % в общей массе анода

Проба электролита	Pd, мас. %	Nd мас. %	Mo, мас. %
Изначальный	< 0,001	< 0,001	< 0,001
1	< 0,001	0,370	< 0,001
2	< 0,001	0,410	< 0,001
После эксперимента	< 0,001	0,430	< 0,001

Таким образом показано, что при электролитической переработке U–Pd–Nd сплава в электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % при 550 °С, начальной катодной плотности тока 0,2 А/см², удельном количестве электричества 1,0 А·ч/см² при полной выработке анодной массы, выделяется катодный осадок урана с выходом по току превышающем 90 % и достижении требуемых коэффициентов очистки.

4.4 Электролитическое выделение урана из модельных сплавов в электролитах, содержащих хлориды РЗЭ

В заключительной серии экспериментов решали задачу электролитической переработки модельного отработавшего ядерного топлива на основе

металлического урана с добавлением имитаторов продуктов деления БМ и РЗМ в электролитах, содержащих хлориды РЗЭ, накопление которых происходит при многократном проведении процесса.

Предварительно были изготовлены образцы МОЯТ из сплава урана с различным содержанием имитаторов БМ и РЗЭ (при массовом соотношении БМ=Pd:Ru:Ag:Rh = 25:1:3:3, РЗЭ=Nd:Ce:La:Pr:Sm:Y = 15:10:5:5:5:1 (таблица 19) [8].

Эксперименты проводили в соответствии с методикой, изложенной ранее (глава 2, раздел 2.3.3), в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % с добавками хлоридов РЗЭ (таблица 20). Температура во всех опытах была постоянной и составляла 550 °С.

Таблица 19 – Загрузка образцов МОЯТ в анодный узел

Элемент	Масса, г.	Содержание в общей массе, мас. %
U	136,930	98,641
Благородные металлы – имитаторы продуктов деления		
Pd	1,326	0,955
Ru	0,055	0,040
Rh	0,160	0,115
Ag	0,162	0,117
Сумма Pd+Ru+Rh+Ag	1,703	1,227
Редкоземельные металлы – имитаторы продуктов деления		
Nd	0,064	0,046
Ce	0,044	0,032
La	0,022	0,016
Pr	0,022	0,016
Sm	0,026	0,019
Y	0,005	0,004
Сумма Nd+Ce+La+Pr+Sm+Y	0,183	0,132

Добавки хлоридов РЗЭ выполняли роль имитации многократно повторяющегося процесса электролитической переработки ОЯТ. Соотношение хлоридов РЗЭ, введенных в электролит, определено по результатам выполненных ранее работ [106] и приведено в таблице 20.

Таблица 20 – Расчетное содержание РЗЭ в электролите (в виде хлоридов) при электролитической переработке МОЯТ

Элемент	Содержание мас. % (по металлу)
Nd	0,55
Ce	0,18
La	0,09
Pr	0,09
Sm	0,09
Y	0,01

Результаты по электролитической переработке МОЯТ на основе металлического урана с добавками имитаторов продуктов деления (БМ + РЗЭ) и использованием электролита, содержащего хлориды РЗЭ приведены в таблице 21.

Полученные катодные осадки урана имеют характерную дендритную форму, фотографии осадков представлены на рисунке 64.

Таблица 21 – Результаты опытов по электролитической переработке МОЯТ при варьировании начальной катодной плотности тока

Начальная катодная плотность тока, А/см ²	Захват электролита, мас. %	Выход по току, %
0,1	29,5	75,1
0,2	19,5	96,0
0,4	29,7	73,8

Полученные осадки были направлены на химический анализ, результаты которого приведены в таблицах 22, 23.



0,1 A/cm²

0,2 A/cm²

0,4 A/cm²

Рисунок 64 – Катодные осадки, полученные в ходе электролитической переработки МОЯТ при варьировании начальной катодной плотности тока

Анодные шламы, полученные по методике, описанной в разделе 4.3, были подвергнуты гидрометаллургической обработке и направлены на количественный химический анализ. Выполненный химический анализ показал присутствие в шламе благородных металлов в виде металлов и интерметаллидов, металлических РЗЭ, металлического молибдена, а также металлического урана. Распределение масс в системе (таблица 24) показывает, что практически все благородные металлы в виде металла и интерметаллидов осыпаются в анодный шлам.

Наличие урана в шламе связано с факторами, описанными в разделе 4.2. Количественное определение металлических РЗЭ в электролите и шламе осложнено близостью спектральных линий данной группы элементов, что не позволяет корректно оценить распределение РЗЭ в системе.

Таблица 22 – Содержание редкоземельных металлов (мас. %) в катодном продукте, полученном в ходе электролитической переработки МОЯТ

Элемент	Анод	Продукт, полученный при различных катодных плотностях тока, А/см ²		
		0,1	0,2	0,4
Nd	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Ce	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
La	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Pr	$1,6 \cdot 10^{-2}$	не обнаружено		
Sm	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
Y	$4,0 \cdot 10^{-3}$	не обнаружено		
$\Sigma_{РЗЭ}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 23 – Содержание благородных металлов и молибдена (мас. %) в катодном продукте, полученном в ходе электролитической переработки МОЯТ

Элемент	Анод	Продукт, полученный при различных катодных плотностях тока, А/см ²		
		0,1	0,2	0,4
Pd	$9,6 \cdot 10^{-1}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Ru	$4,0 \cdot 10^{-2}$	не обнаружено		
Rh	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	не обнаружено	
Ag	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
$\Sigma_{БМ}$	1,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
Mo		не обнаружено		

Таким образом, полученные режимы (таблица 25) электролитического выделения урана позволяют достичь высокой степени очистки и получить продукт требуемой чистоты с выходом по току превышающем 90%. Высокие коэффициенты очистки (по благородным металлам свыше 10^3 , по РЗЭ 10^2) соответствуют предъявляемым требованиям к продукту данной технологической стадии пирохимической переработки ОЯТ.

Таблица 24 – Баланс перераспределения компонентов МОЯТ при электролитической переработке в электролите с добавками хлоридов РЗЭ

Элемент	Исходная анодная масса, г	Катодная масса, г	Электролит, г	Анодный шлам, г
Pd	1,3260	0,0001	0,0008	1,3251
Ru	0,0550	не обнаружено	не обнаружено	0,0550
Rh	0,1600	не обнаружено	не обнаружено	0,1600
Ag	0,1620	0,0003	0,0580	0,1037
сумма БМ	1,7030	0,0004	0,0588	1,6438
сумма РЗЭ	0,1830	0,0024	0,0390	0,1416

Таблица 25 – Параметры (режимы) электролитического выделения урана из сплавов с имитаторами продуктов деления в солевых системах на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$

Параметр (режим)	Значение
Метод электролитической переработки	Гальваностатический
Атмосфера процесса	Высокоочищенный аргон
Материал анодной корзины	Высокоочищенный молибден
Исполнение анодной корзины	С осыпанием шлама на дно ванны
Материал катода	Высокоочищенный молибден
Температура, °С	550
Содержание UCl_3 в эвтектике $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ мас. %	10,1
Удельное количество электричества, $\text{А}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$	1,0
Начальная плотность тока на катоде, $\text{А}/\text{см}^2$	0,2
Плотность тока на аноде, $\text{А}/\text{см}^2$	не более 0,4

Выводы по главе 4

1. Показано, что морфология осадка зависит от катодной плотности тока. При начальной катодной плотности $0,05 \text{ А}/\text{см}^2$ наблюдается урановое

покрытие, которое практически невозможно отделить от катода. В диапазоне начальной катодной плотности тока от 0,1 до 0,4 А/см² образуются дендритные осадки с преобладанием сростков и пластин. При начальной катодной плотности тока 0,6 А/см² и выше образуется игольчатый осадок урана с направлением роста игл по силовым полям, что может привести к замыканию катода и анода ванны. Достоинства игольчатой формы – облегченный съем катодного осадка, недостаток – увеличение захвата электролита до 40 %.

2. Увеличение концентрации трихлорида урана в электролите 3LiCl–2KCl–UCl₃ до 17,4 мас. % приводит к росту захвата электролита катодным осадком, а при снижении концентрации UCl₃ в электролите до 5,4 мас. % образуются игольчатые осадки.

3. Увеличение температуры процесса до 720 °С позволяет выделять уран на катоде в виде бета-урана (тетрагональная пространственная группа) в форме сферолитов. Полученные осадки химически активны, что затрудняет процесс отмывки от электролита. Повышение температуры процесса приводит к увеличению количества возгонов электролита.

4. Экспериментально показано, что наилучшие результаты по выходу по току, структуре, а также захвату электролита показали следующие режимы процесса: электролит 3LiCl–2KCl–UCl₃ 10,1 мас. %, температура процесса 550 °С, удельное количество пропущенного электричества 1,0 А·ч/см².

5. При электролитической переработке сплава U–Pd показано, что введенный в состав анода палладий не переходит в электролит и катодный продукт, а практически полностью концентрируется в анодных шламах. Начальная катодная плотность тока, позволившая достичь высоких показателей выхода по току при минимальном захвате электролита, составила 0,2 А/см².

6. При электролитическом выделении урана из сплава U–Pd–Nd показано, что катодные осадки свободны от примесей палладия и молибдена. Коэффициент очистки по Pd превышает 5000. Палладий накапливается в анодном шламе, при этом даже при полной выработке анодного урана концентрация его в катодном осадке не превышает 0,001 мас. %. Несмотря на

увеличение концентрации неодима в электролите, его содержание в катодном продукте не превышает 0,005 мас. %, что соответствует требуемым коэффициентам очистки от редкоземельных элементов -продуктов деления.

7. При электролитическом выделении урана из сплава модельного ОЯТ на основе металлического урана с добавлением имитаторов продуктов деления БМ и РЗЭ в электролитах, содержащих хлориды РЗЭ, получены катодные осадки высокой чистоты. БМ в основной массе накапливаются в анодном шламе, тем не менее при рекомендованных условиях происходит частичный переход серебра и палладия в электролит, что влечет за собой появление этих элементов в катодном осадке. Несмотря на присутствие в электролите ионов палладия и серебра, а также добавление в электролит хлоридов РЗЭ, накопление которых происходит при многократном проведении процесса, рекомендуемые параметры позволяют достичь высоких коэффициентов очистки (по БМ свыше 10^3 , по РЗЭ 10^2), которые соответствуют предъявляемым требованиям к продукту данной технологической стадии пирохимической переработки.

8. Основные потери урана при электролитической переработке урановых сплавов связаны с осыпанием катодного осадка в основном в форме интерметаллидов Pd_3U , который, по-видимому, механически захватывает и другие компоненты анодной массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные итоги исследований

При помощи комплекса стационарных и нестационарных электрохимических методов изучено поведение урана и неодима в расплавах на основе эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$. Подтверждено, что электроосаждение урана идет по реакции $\text{U(III)} \rightarrow \text{U(0)}$ без дополнительных промежуточных стадий и контролируется массопереносом. Рост температуры и увеличение концентрации урана приводят к сдвигу потенциала разряда $\text{U(III)} \rightarrow \text{U(0)}$ в электроположительную область. На примере электролиза расплава, содержащего ионы урана и неодима, показано, что в ходе электролитического осаждения на твердом катоде возможна очистка урана от электроотрицательных продуктов деления (разница между потенциалами выделения урана и неодима составляет 350–370 мВ). Определено, что предельная диффузионная плотность тока разряда урана при концентрации UCl_3 в электролите 7,1 мас. % и температуре 550 °С составляет 1,32 А/см².

Исследованы процессы анодного растворения урановых сплавов, содержащих палладий и неодим. Определены рекомендуемые анодные плотности токов выделения урана из сплавов U-Pd и U-Pd-Nd . В электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-10,1$ мас. % UCl_3 при 550 °С рекомендуемая анодная плотность тока выделения урана из сплава $\text{U-Pd}10$ мас. % составила 0,5 А/см². В электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-10,1$ мас. % UCl_3 при 550 °С рекомендуемая анодная плотность тока выделения урана из сплава $\text{U-Pd}1,5\text{-Nd}10$ мас. % составила 0,4 А/см². Показано, что палладий в этих условиях не переходит в электролит и накапливается в анодных шлаках, а ионы неодима переходят в электролит.

Проведен комплекс исследований влияния параметров электролитического выделения урана (температуры, концентрации урана в электролите, начальной катодной плотности тока, продолжительности электролиза) на структуру катодного осадка, величину катодного выхода по току и степени захвата электролита. Проведение экспериментов по

электровыделению урана при температуре 550 °С позволило обеспечить образование катодного осадка с формированием альфа-урана в ромбической сингонии. Повышение температуры до 720 °С привело к изменению морфологии катодного продукта - образованию урана в бета-модификации.

Показано, что морфология осадка при постоянной концентрации урана в электролите зависит от катодной плотности тока. При начальной катодной плотности 0,05 А/см² и концентрации UCl₃ в электролите 10,1 мас. % формируется урановое покрытие, которое практически невозможно отделить от катода. В диапазоне от 0,1 до 0,4 А/см² выделяются дендритные осадки с преобладанием сростков и пластин. При начальной катодной плотности тока от 0,6 А/см² образуется игольчатый осадок с направлением роста игл по силовым полям.

Увеличение продолжительности электролиза негативно влияет на выход по току, поскольку рост катодного осадка приводит к замыканию между катодом и анодом. Степень захвата электролита зависит от морфологии осадка и увеличивается с ростом площади поверхности катодного продукта.

На основании экспериментальных данных проведен выбор и обоснование технологических параметров (режимов) электролитического выделения урана из сплавов с имитаторами продуктов деления отработавшего ядерного топлива. Показано, что при электролитическом выделении урана из сплава U-Pd-Nd в электролите 3LiCl-2KCl-10,1 мас. % UCl₃ при 550 °С, начальной катодной плотности тока 0,2 А/см², удельном количестве пропущенного электричества 1,0 А·ч/см² и полной выработке анодной массы образуется катодный осадок урана с выходом по току, превышающем 90%, и достигаются высокие коэффициенты очистки от имитаторов продуктов деления.

Апробированы выбранные технологические параметры (режимы) при электролитической переработке сплавов урана с имитаторами продуктов деления (благородных металлов и редкоземельных элементов) при массовом соотношении Pd:Ru:Ag:Rh = 25:1:3:3, Nd:Ce:La:Pr:Sm:Y = 15:10:5:5:5:1, моделирующих отработавшее ядерное топливо, в солевых смесях на основе

$3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ с добавками хлоридов редкоземельных элементов. Экспериментально подтверждено, что выбранные параметры (режимы) электролитического выделения урана позволяют получить продукт высокой чистоты с выходом по току, превышающем 90 %. Высокие коэффициенты очистки (по благородным металлам свыше 10^3 , по редкоземельным элементам 10^2) соответствуют предъявляемым требованиям к продукту электрохимической стадии пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива.

Рекомендации по внедрению

Для внедрения разработанного метода в технологическую цепочку пирохимической переработки, рекомендуется выполнить следующий перечень научно-технических мероприятий:

1. Провести оценку накопления РЗЭ в электролите применимо к полупромышленному аппарату электролитической переработки МОЯТ. Кроме того, требуются дополнительные исследования по определению допустимой концентрации РЗЭ в солевом расплаве, которая не приводит к переходу РЗМ в катодный осадок с последующей апробацией выбранных параметров на полупромышленном аппарате.

2. Разработать конструкцию аппарата электролитического выделения урана с проработкой его отдельных узлов и агрегатов, предусматривающих извлечение катодной массы в горячих камерах, отделение металла от солевого электролита, а также подготовку технических решений по обращению с анодными шламами.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Перспективы дальнейшей разработки темы исследований в данном научном направлении заключаются в детализации закономерностей поведения компонентов металлизированного ОЯТ в расплавах на основе хлоридов лития и калия. Изучении возможности использования различных конструкций анодного и катодного узла. Наиболее перспективным является использование

вращающего барабанного катодного узла с шнековым удалением катодного осадка, что позволит увеличить катодные плотности тока и, как следствие, производительность процесса. Кроме того, необходимо предложить научно-технические решения по доизвлечению ценных компонентов из отработавшего электролита и возвращением его в технологическую цепочку.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей работе использованы следующие сокращения и обозначения:

ОЯТ	–	отработавшее ядерное топливо
МАГАТЭ	–	международное агентство по атомной энергии
РЗМ	–	редкоземельные металлы
БМ	–	благородные металлы
РЗЭ	–	редкоземельные элементы
МОЯТ	–	модельное отработавшее ядерное топливо
ВАК	–	Высшая аттестационная комиссия
ПИД-регулятор	–	пропорционально-интегрально-дифференцирующий регулятор
$\Sigma_{\text{РЗЭ}}$	–	суммарное содержание редкоземельных элементов
$\Sigma_{\text{БМ}}$	–	суммарное содержание благородных металлов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, S.X. Electrorefining experience for pyrochemical processing of spent EBR-II driver fuel / S.X. Li, T.A. Johnson, B.R. Westphal, K.M. Goff, R.W. Benedict // Proceedings of GLOBAL. – 2005. – No. 487. – P. 1–7.
2. Li, S.X. Anodic process of electrorefining spent driver fuel in molten LiCl–KCl–UCl₃/Cd system / S.X. Li // Minerals & Metallurgical Processing. – 2002. – Vol. 22, – No. 4. – P. 192–198.
3. Westphal, B.R. Fate of noble metals during the pyroprocessing of spent nuclear fuel / B.R. Westphal, B. Vaden, S.X. Li, G.L. Fredrickson, R.D. Mariani // Proceedings of GLOBAL. – 2009. – No. 9309. – P. 1–8.
4. Lee, H. Pyroprocessing technology development at KAERI / H. Lee, G. Park, K. Kang, J. Hur, J. Kim, D. Ahn, Y. Cho, E. Kim // Nuclear Engineering and Technology. – 2011. – Vol. 43. – No. 4. – P. 317–328.
5. Steven, H.D. Separation and recovery of uranium and group actinide products from irradiated fast reactor MOX fuel via electrolytic reduction and electrorefining / H.D. Steven, S.X. Li, B.R. Westphal // Separation Science and Technology. – 2012. – Vol. 47. – P. 2044–2059.
6. Fujita, R. Development of pyro-metallurgical process for end crops of magnox spent fuel / R. Fujita, H. Nakamura, C. Kawada, N. Kondo // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2002. – Vol. 39. – No. 3. – P. 894–897.
7. Приложение к техническому заданию открытого конкурса в электронной форме № 0773100000321000164 «НИОКР «Разработка технологии и оборудования для пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах. Этап 2022 года».
8. Исходные данные «Модуль переработки опытно-демонстрационного энергетического комплекса». – 2022. – No. Н.4о.241.19.22.1039/ИД.
9. Смирнов, М.В. Равновесные потенциалы урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов / М.В. Смирнов, В.Е. Комаров, В.Н. Алексеев. – М.: Наука, 1970. – С. 2011.

10. Скиба, О.В. Равновесные потенциалы урана в расплаве NaCl–KCl / О.В. Скиба, М.В. Смирнов // Академия наук СССР Уральский филиал. Труды института электрохимии. – 1961. – №2. – С. 3-8.
11. Kuznetsov, S.A. Electrochemical transient techniques for determination of uranium and rare-earth metal separation coefficients in molten salts / S.A. Kuznetsov, H. Hayashi, K. Minato, M. Gaune-Escard // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 51. – No. 12. – P. 2463–2470.
12. Masset, P. Electrochemistry of uranium in molten LiCl–KCl eutectic / P. Masset, D. Bottomley, R. Koning, R. Malmbeck, A. Rodrigues, J. Serp, J-P. Glatz // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152. – No. 6. – P. A1109–A1115.
13. Flengas, S.N. Electrode potentials of the uranium chlorides in fused alkali chloride solutions / S.N. Flengas // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1961. – Vol. 39. – P. 773–784.
14. Caligara, F. Chronopotentiometric determination of U (IV), UO₂ (II) и Np (IV) in molten LiCl–KCl—eutectic / F. Caligara, L. Martinet, G. Duyckaerts // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1968. – Vol. 16. – No. 3. – P. 335–340.
15. Leseur, A. Chronopotentiometry of U and Pu in LiCl–KCl / A. Leseur // *Community Energy Af (F) Report CEA*. – 1969. – No. 3493. – P. 88.
16. Lin, R-S. Electrochemical and thermodynamic properties of U⁴⁺ and U³⁺ on Mo electrode in LiCl–KCl eutectic / R-S. Lin, Y-Q. Wang, Z-K. Meng, H. Chen, Y-H. Jia, H. He, G-A. Ye // *Radiochimica Acta*. – 2018. – Vol. 107. – No. 2. – P. 1-10.
17. Kuznetsov, S.A. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of UCl₄ and UCl₃ dissolved in a LiCl–KCl eutectic melt / S.A. Kuznetsov, H. Hayashi, K. Minato, M. Gaune-Escard // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152. – No. 4. – P. C203–C212.
18. Yoon, D. Electrochemical and thermodynamic properties of UCl₃ in LiCl–KCl eutectic salt system and LiCl–KCl–GdCl₃ system / D. Yoon, S. Phongikaroon // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164. – No. 9. – P. E217–E225.

19. Reddy, B.P. Electrochemical studies on the redox mechanism of uranium chloride in molten LiCl–KCl eutectic / B.P. Reddy, S. Vandarkuzhali, T. Subramanian, P. Venkatesh // *Electrochimica Acta*. – 2004. – Vol. 49. – No. 15. – P. 2471–2478.
20. Maltsev, D.S. An Electrochemical Study of Uranium (III) and (IV) Species in Fused Alkali Chlorides / D.S. Maltsev, V.A. Volkovich, E.N. Vladykin, B.D. Vasin // *ECS Meeting Abstracts*. – 2014. – Vol. MA2014-02. – No. H6. – P. 1453.
21. Polovov, I.B. Spectroelectrochemical Studies of Uranium and Neptunium in LiCl–KCl Eutectic Melt / I.B. Polovov, C.A. Sharad, I. May, B.D. Vasin, V.A. Volkovich, T.R. Griffiths // *ECS Transactions*. – 2007. – Vol. 3. – No. 35. – P. 503–5011.
22. Strepetov, K.E. Uranium reduction from chloride melts on solid and liquid metal cathodes / K.E. Strepetov, D.S. Maltsev, V.A. Volkovich, // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2174. – No. 1. – P. 2174.
23. Kanno, M. Electrochemical behavior of U (III) and U (IV) in molten LiCl–KCl(eutec) / M. Kanno, S. Ymagami // *The Electrochemical Society of Japan*. – 1975. – Vol. 43. – No. 3. – P. 131–137.
24. Kanno, M. Dissolution of uranium metal into molten MgCl₂–LiCl–KCl / M. Kanno, S. Ymagami // *The Electrochemical Society of Japan*. – 1975. – Vol. 43. – No. 10. – P. 557–561.
25. Буторов, В.П. Коэффициенты диффузии ионов U³⁺ и U⁴⁺ в хлоридно-фторидных расплавах щелочных металлов / В.П. Буторов, Е.А. Новиков, А.В. Волкович // *Труды IV Всесоюзного совещания по физ. химии и электрохимии расплавленных солей и шлаков*. – 1969. – Ч. 2. – С. 18–23.
26. Hoover, R.O. Electrochemical studies and analysis of 1–10 wt% UCl₃ concentrations in molten LiCl–KCl eutectic / R.O. Hoover, M.R. Shaltry, S. Martin, K. Sridharan, S. Phongikaroon // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 452. – No. 1-3. – P. 389–396.
27. Derek, L.H. An Electrochemical Study of Uranium in Fused Chlorides / H.L. Derek, J.P. Osteryoung, R.A. Osteryoung // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1960. – Vol. 107. – No. 8. – P. 698.

28. Liu, K The application of low-melting LiCl–KCl–CsCl eutectic to electrodeposit uranium metal / K. Liu, J. Sun, Y. Sang, W. Shi, Z. Chai, B. Wang, M. Kang // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – Vol. 166. – No. 13. – P. 606–616.
29. Tylka, M.M. Electrochemical nucleation and growth of uranium and plutonium from molten salts / M.M. Tylka, J.L. Willit, M.A. Williamson // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164. – No. 8. – P. 5327–5335.
30. Gao, F. Electrode processes of uranium ions and electrodeposition of uranium in molten LiCl–KCl / F. Gao, C. Wang, L. Liu, J. Guo, S. Chang, L. Chang, R. Li, Y. Quyang // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2009. – Vol. 280. – P. 207–218.
31. Serrano, K. Electrochemical reduction of trivalent uranium ions in molten chlorides / K. Serano, P. Taxil // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1999. – Vol. 29. – P. 497–503.
32. Poa, D.S. Voltammetry of uranium and plutonium in molten LiCl–NaCl–CaCl₂–BaCl₂. 1. Reduction of U(III) to uranium metal / D.S. Poa, Z. Tomszuk, R.K. Steunenbergh // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1988. – Vol. 35. – No. 5. – P. 1161–1166.
33. Корнюшин, А.П. Осаждение урана на катоде из фторидно-хлоридных расплавов / А.П. Корнюшин, М.В. Смирнов, В.Е. Комаров // *Труды Института электрохимии УФ АН СССР*. – 1966. – №. 9. – С. 73–81.
34. Swain, L. Electrochemical behavior of LiCl–KCl eutectic melts containing moisture as impurity. Part I: Inert tungsten electrode // L. Swain, G. Pakhui, A. Jain, S. Ghosh // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2022. – Vol. 910. – P. 116125.
35. Yang, D-S. Electrochemical extraction kinetics of Nd on reactive electrodes / D-S. Yang, S-L. Jing, Y-L. Liu, J-S. Gerg, M. Li, L. Wang, Z-F. Chai, W-Q. Shi // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – Vol. 281. – P. 119853.
36. Yoon, D. Electrochemical properties and analyses of CeCl₃ in LiCl–KCl eutectic salt / D. Yoon, S. Phongikaroon // *Journal of The Electrochemical Society*. –

2015. – Vol. 162. – No. 10. – P. E237.

37. Wang, Z-h. Voltammetric Analysis of Mixtures of Molten Eutectic LiCl–KCl Containing LaCl₃ and ThCl₄ for Concentration and Diffusion Coefficient Measurement / Z-h. Wang, D. Rappleye, M.F. Simpson // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 191. – P. 29–43.

38. Pakhui, G. Electrochemical studies on the reduction behavior of Th⁴⁺ in molten LiCl–KCl eutectic / G. Pakhui, M. Chandra, S. Ghosh, B.P. Reddy // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 155. – P. 372–382.

39. Zhang, C. Electrochemical measurement of high concentrations of UCl₃ and GdCl₃ in molten LiCl–KCl eutectic / C. Zhang, J. Wallace, M.F. Simpson // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 290. – P. 429–439.

40. Kuznetsov, S.A. Determination of uranium and rare-earth metals separation coefficients in LiCl–KCl melt by electrochemical transient techniques / S.A. Kuznetsov, H. Hayashi, K. Munato, M. Gaune-Escard // *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – Vol. 344. – No. 1-3. – P. 169–172.

41. Zhang, H. Square wave voltammetry for real time analysis of minor metal ion concentrations in molten salt reactor fuel / H. Zhang, S. Choi, C. Zhang, E. Faulker, N. Alnajjar, P. Okabe, D.C. Horvarth, M.F. Simpson // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – Vol. 527. – P. 151791.

42. Serp, J. Electrochemical behaviour of plutonium ion in LiCl–KCl eutectic melts / J. Serp, R.J.M. Konning, R. Malmbeck, J. Rebizant, C. Scheppel, J.-P. Glatz // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 561. – P. 143–148.

43. Serp, J. Electrochemical behaviour of americium ions in LiCl–KCl eutectic melt / J. Serp, P. Camelot, S. Fourcaudot, R.J.M. Konning, R. Malmbeck, C. Perenel, J.C. Poignet, J. Rebizant, J.-P. Glatz // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 51. – No. 19. – P. 4024–4032.

44. Roy, J.J. Thermodynamic Properties of U, Np, Pu, and Am in Molten LiCl–KCl Eutectic and Liquid Cadmium / J.J. Roy, L.F. Granthman, D.L. Grimmett, S.P. Fusselman, C.L. Krueger, T.S. Storvick, T. Inoe // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1996. – Vol. 143. – P. 2487.

45. Shirai, O. Electrochemical behaviour of actinide ions in LiCl–KCl eutectic melts / O. Shirai, T. Iwai, Y. Suzuki, Y. Sakamura, H. Tanaka // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – Vol. 271-273. – P. 685-688.

46. Zhang, J. Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts—Data review / J. Zang // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 447. – No. 1-3. – P. 271–284.

47. Takenaka, T. Anodic behaviours of noble metals in eutectic LiCl–KCl melt / T. Takenaka, M. Kawakami // *ECS Transactions*. – 2007. – Vol. 3. – No. 35. – P. 385.

48. Novoselova, A. Electrode processes and electrochemical formation of Dy–Ga and Dy–Cd alloys in molten LiCl–KCl–CsCl eutectic / A. Novoselova, V. Smolenski, V.A. Volkovich, A.A. Ryzhov, Y. Yan, Y. Xue, F. Ma // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2022. – Vol. 906. – No. 1. – P. 116012.

49. Smolenski, V. Speciation of dysprosium in molten LiCl–KCl–CsCl eutectic: An electrochemistry and spectroscopy study / V. Smolenski, A. Novoselova, V.A. Volkovich, A.A. Ryzhov, Y. Yan, Y. Xue, F. Ma // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2022. – Vol. 904. – No. 1. – P. 115955.

50. Zhang, H. Study of the Electrochemical Behavior and Thermodynamic Properties of Lanthanum Compounds on Inert Mo and Liquid Ga Electrodes in Fused NaCl–2CsCl Eutectic / H. Zhang, Q. Liu, A. Novoselova, J. Yu, V. Smolenski, J. Liu, J. Zhu, Y. Yan, M. Zhang, J. Wang // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2022. – Vol. 169. – No. 4. – P. 043508.

51. Новоселова, А.В. Исследование реакции катодного восстановления ионов Ce(III) в эвтектическом расплаве 3LiCl–2KCl / А.В. Новоселова, В.В. Смоленский, А.Л. Бове // *Расплавы*. – 2020. – №3. – С. 267–274.

52. Новоселова, А.В. Исследование реакции катодного восстановления ионов Ce(III) в эвтектическом расплаве 3LiCl–2KCl / А.В. Новоселова, В.В. Смоленский, А.Л. Бове // *Расплавы*. – 2020. – №3. – С. 267–274.

53. Jiang, K. Electrochemical Mix-Reduction Process of U and U–Fe Alloys on the Surface of Cathode in LiCl–KCl–U₃O₈ at 773 K / K. Jiang, Q. Liu, H. Zhang, R.

Chen, Y. Yan, R. Li, D. Song, J. Wang // *ChemElectroChem*. – 2018. – Vol. 5. – No. 19. – P. 2738–2746.

54. Zhong, Y-K. Preparation of γ -uranium–molybdenum alloys by electrochemical reduction of solid oxides in LiCl molten salt / Y-K. Zhong, K. Liu, Y-L. Lu, T-Q. Yin, L. Wang, Z-f. Chai, W-Q. Shi // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – Vol. 166. – No. 8. – P. D276.

55. Scott, C.M. Effects of intermetallic compounds on the thermophysical properties of uranium –palladium alloys / C.M. Scott, M.C. Marshall, C.A. Adkins, F.D. Lemma, K.R. Tolman, M.T. Benson, C. Hin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 850. – P. 156664.

56. Okamoto, H. Pd-U binary phase diagram / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 1993. – Vol. 14. – P. 264–265.

57. Prasad, R. Gibbs energy of formation of UPd₃(s) / R. Prasad, S. Dash, S.C. Parida, Z. Singh, V. Venugopal // *Journal of Nuclear Materials*. – 2000. – Vol. 227. – No. 1. – P. 45–48.

58. Kleykamp, H. Highlights of experimental thermodynamics in the field of nuclear fuel development / H. Kleykamp // *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – Vol. 344. – P. 1–7.

59. Murakami, T. Electrochemical formation of uranium–zirconium alloy in LiCl–KCl melts / T. Murakami, T. Kato, M. Kurata, H. Yamana // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – Vol. 394. – P. 131–135.

60. Ghosh, S. Exchange current density and diffusion layer thickness in molten LiCl–KCl Eutectic: A Modeling Perspective for Pyroprocessing of Metal Fuels / S. Ghosh, K. Kumar, A. Venkatesh, P. Venkatesh, B.P. Reddy // *Nuclear technology*. – 2016. – Vol. 195. – P. 253–272.

61. Burkes, D.E. Phase characteristics of a U–22Pu–4Am–2Np–40Zr metallic alloy containing rare earths / D.E. Brukes, J.R. Kennedy, T. Hartmann, L.N. Squires // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2009. – Vol. 30. – P. 309–317.

62. O'Boyle, D.R. Thermodynamics of the uranium-zirconium system / D.R. O'Boyle, A.E. Dwight // *Journal of nuclear science and technology*. – 1970. – Vol. 3.

– P. 720.

63. Okamoto, H. Ru–U (Ruthenium–Uranium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria*. – 2012. – Vol. 33. – No. 6. – P. 449.

64. Park, J.J. Reaction of uranium and the platinide elements. II. The Uranium-Rhodium System / J.J. Park // *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*. – 1968. – Vol. 72A. – No. 1. – P. 11–17.

65. Catterall, J.A. The U–Pd phase diagram / J. A. Catterall, J.D., Grogan, R.J. Pleasance // *Journal of the Institute of Metals*. – 1956. – Vol. 85. – P. 63–67.

66. Kleykamp, H. The constitution of the uranium-palladium and uranium-rhodium-palladium system / H. Kleykamp, S.G. Kang // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. – 1991. – Vol. 82. – No. 7. – P. 544–552.

67. Strepetov, K.E. Electrochemical behavior of uranium–palladium alloys in molten eutectic mixture of lithium, potassium and cesium chlorides / K.E. Strepetov, A.A. Osipenko, V.A. Volkovich // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – Vol. 2466. – P. 050033.

68. Кесикопулос. В.А. Изготовление интерметаллида UPd₃ и исследование его термодинамических характеристик / В.А. Кесикопулос, А.М. Потапов, А.Е. Дедюхин, Ю.П. Зайков // *Сборник трудов семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике»*. Нальчик: Ажур. – 2022. – С. 224–226.

69. Driggs, F.H. Preparation of Metal Powders by Electrolysis of Fused Salts: I—Ductile Uranium / F.H. Driggs, W.C. Lilliendahl // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1930. – Vol. 22. – No. 5. – P. 516–519.

70. Kolodney, M. Production of plutonium by electrolysis / M. Kolodney // *Los Alamos National Laboratory Report*. – 1944. – No. LA-148. – P. 1–16.

71. Kolodney, M. Preparation of the first electrolytic plutonium and of uranium from fused chlorides / M. Kolodney // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1982. – Vol. 129. – P. 2438.

72. Marazano, C. The electrolytic refining of uranium / C. Marzano, R.A. Noland // *Argonne National Laboratory Report*. – 1953. – No. ANL-5120. – P. 1–16.

73. Inman, D. Electrode reactions in molten salts: The uranium + uranium trichloride system / D. Inman, G.J. Hills, L. Young, J.O'M. Bockris // *Journal of the Chemical Society*. – 1959. – Vol. 55. – P. 1904–1914.

74. Niedrach, L.W. Uranium purification by electrorefining / L.W. Niedrach, A.C. Glamm // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1956. – Vol. 103. – No. 9. – P. 521–528.

75. Antill, J.E. Progress in nuclear energy, series V: Metallurgy and Fuels / J.E. Antill, D.S. Butler, E. Barnes // – 1959. – Vol. 2. – P. 3–8.

76. Boisdie, G. Contribution a la connaissance du mecanisme de l'electroraffinage de l'uranium en bains de sels fondus / G. Boisdie, G. Chauvin, H. Coriou, J. Hure // *Electrochimica Acta*. – 1961. – Vol. 5. – No. 1-2. – P. 54–71.

77. Chauvin, G. Phenomene de concentration du fer au voisinage de la cathode au cours del'electroraffinage de l'uranium en bains de sels fondus / G. Chauvin, H. Coriou, A. Simenauer // *Electrochimica Acta*. – 1963. – Vol. 8. – No. 5. – P. 323–332.

78. Chauvin, G. Production d'uranium de haute purete par electroraffinage en bains de sels fondus / G. Chauvin, H. Coriou, P. Jabot, A. Laroche // *Journal of Nuclear Materials*. – 1964. – Vol. 11. – No. 2. – P. 183–192.

79. Marshall, S.L. Electroformation of uranium hemispherical shells / S.L. Marshall, L. Redey, G.F. Vandegrift, D.R. Vissers // *Argonne National Laboratory Report*. – 1989. – No. ANL-89/26. – P. 1–26.

80. Lee, J.H. Electrodeposition characteristics of uranium in molten LiCl–KCl eutectic and its salt, distillation behavior / J.H. Lee, Y.H. Kang, S.C. Hwang, J.B. Shim, B.G. Ahn, E.H. Kim, S.W. Park // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2006. – Vol. 43. – P. 263.

81. Kang, Y.H. Electrodeposition characteristics of uranium by using a graphite cathode / Y.H. Kang, J.H. Lee, S.C. Hwang, J.B. Shim, E.H. Kim, S.W. Park // *Carbon*. – 2006. – Vol. 44. – P. 3142.

82. Lee, J.H. Application of Graphite as a Cathode Material for Electrorefining of Uranium / J.H. Lee, S.C. Hwang, J.B. Shim, E.H. Kim, S.W. Park //

Nuclear Technology. – 2008. – Vol. 162. – P. 135.

83. Liu, K. Uranium dendritic morphology in the electrorefining: Influences of temperature and current density / K. Liu, Z. Chai, W. Shi // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165. – No. 3. – P. 98–106.

84. Ерженков. М.В. Определение предельных токов электровосстановления урана в расплавах LiCl–KCl–UCl₃ / М.В. Ерженков, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков, Ю.С. Мочалов // Сборник трудов семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». Нальчик: Ажур. – 2022. – С. 246–249.

85. Will, J.L. Electrorefining of uranium and plutonium — A literature review / J.L. Will, W.E. Miller, J.E. Battles // Journal of Nuclear Materials. – 1992. – Vol. 195. – No. 3. – P. 229–249.

86. Souček, P. Exhaustive electrolysis for recovery of actinides from molten LiCl–KCl using solid aluminium cathodes / P. Souček, R. Malmbeck, E. Mendes, C. Nourry, J.-P. Glatz // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2010. – Vol. 286. – P. 823–828.

87. Cassayre, L. Investigation of electrorefining of metallic alloy fuel onto solid Al cathodes / L. Cassayre, R. Malmbeck, P. Masset, J. Rebizant, J. Serp, P. Soucek, J.-P. Glatz // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 360. – No. 1. – P. 49–57.

88. Serp, J. Electro separation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts / J. Serp, M. Alibert, A. Le Terrier, R. Malmbeck, M. Ougier, J. Rebizant, J.-P. Glatz // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152. – No. 3. – P. C167.

89. Sakamura, Y. Electrowinning of U–Pu onto inert solid cathode in LiCl–KCl eutectic melts containing UCl₃ and PuCl₃ / Y. Sakamura, T. Murakami, K. Tada, S. Kitawaki // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Vol. 502. – P. 270–275.

90. Saton, T. Electrolysis of burnup-simulated uranium nitride fuels in LiCl–KCl eutectic melts / T. Saton, T. Iwai, Y. Arai // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2012. – Vol. 46. – No. 6. – P. 557–563.

91. Galashev, A.Y. Processing of fast neutron reactor fuel by electrorefining: Thematic overview / A.Y. Galashev // *International Journal of Energy Research*. – 2020. – Vol. 45. – No. 8. – P. 11459–11478.
92. Sakamura, Y. Novel approach to extracting transuranic elements in molten salt electrorefining / Y. Sakamura, M. Lizuka, T. Koyama, S. Kitawaki, A. Nakayoshi // *Nuclear Technology*. – 2015. – Vol. 190. – No. 2. – P. 193–206.
93. Koyama, T. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing / T. Koyama, M. Iizuka, Y. Shoji, R. Fujita, H. Tanaka, T. Kobayashi, M. Tokiwai // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 1997. – Vol. 34. – No. 4. – P. 384–393.
94. Glantz, J.-P. Development of pyrochemical separation processes for recovery of actinides from spent nuclear fuel in molten LiCl–KCl / J.-P. Glantz, R. Malmbeck, P. Soucek, B. Claux // *Molten Salts Chemistry*. – 2013. – Vol. 26. – P. 541–560.
95. Murakami, T. Actinides recovery from irradiated metallic fuel in | LiCl–KCl melts / T. Murakami, A. Rodrigues, M. Ougier, M. Lizuka, T. Tsukada, J.-P. Glantz // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 466. – P. 502–508.
96. Kuratal, M. Sequential electrolysis of U–Pu alloy containing a small amount of Am to recover U– and U–Pu–Am products / M. Kuratal, N. Yahagi, S. Kitawaki, A. Nakatoshi, M. Fukushima // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2009. – Vol. 46. – No. 2. – P. 175–183.
97. Killinger, D. Analysis and characterization of uranium from electrochemical separation in LiCl–KCl eutectic salt / D. Killinger, A. Baggett, S. Phongikaroon // *The Japan Society of Mechanical Engineers*. – 2019. – No. 2019.27 – P. 1.
98. Sangster, J. Phase diagrams and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halide systems having common ions / J. Sangster, A.D. Pelton // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1987. – Vol. 16. – No. 3. – P. 509–561.
99. Haefling, J.F. The Immiscibility Limits of Uranium with the Rare-Earth

Metals / J.F. Haefling, A.H. Daane // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1959. – Vol. 215. – P. 336–338.

100. Parnell, D.G. Phase relationship in the ternary system U–Nd–Pd / D.G. Parnell, N.H. Brett // Journal of the Less-Common Metals. – 1986. – No. 118. – P. 141–152.

101. Pierce, R.A. Uranium Metal Dissolution in the Presence of Fluoride and Boron / R.A. Pierce // 2003. U.S. Department of Commerce. National Technical Information Service. 5285. Port Royal Road. Springfield. – 2003. – No. VA. 22161. – P. 1–21.

102. Matsuda, H. The theory of the cathode – ray polarography of Randles-Sevcik / H. Matsuda, Y. Ayabe // Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. – 1995. – Vol. 59. – No. 6. – P. 494–503.

103. Vetter, K.J. Book Review: Elektrochemische Kinetik (Electrochemical Kinetics) / K.J. Vetter. – New York: Academic press, 1967. – P. 748.

104. Bramman, J.I. Metallic fission-product inclusions in irradiated oxide fuels / J.I. Bramman, R.M. Sharpe, D. Thom, G. Yates // Nuclear Materials. – 1968. – Vol. 25. – No. 2. – P. 201–215.

105. Hames, A.L. Phase equilibria studies of the LiCl–KCl–UCl₃ system / A.L. Hames, A. Paulenova, J.L. Willit, M.A. Williamson // Nuclear Technology. – 2018. – Vol. 203. – No. 3. – P. 272–281.

106. Техническое задание к государственному контракту №Н.4о.241.19.20.1048 от 17.04.2020 на выполнение НИОКР "Разработка технологий и оборудования для пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах. Этап 2020 года". Государственный заказчик: Государственная корпорация по атомной энергии "Росатом", исполнитель работ ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

107. Schramm, C.H. The alloy systems uranium-tungsten, uranium-tantalum and tungsten-tantalum / C.H. Schramm, P. Gordon, A.R. Kaufman // Transactions of the AIME. – 1950. – Vol. 188. – P. 195.

108. Hill, D.L. An electrochemical study of uranium in fused chlorides / D.L. Hill, J. Perano, R.A. Osteryoung // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1960. – Vol. 107. – P. 698–705.
109. Никольский, Б.П. Справочник химика / Б.П. Никольский. – Том 3 (Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы). – Л.: Химия, 1971. – 1168. С.
110. Делимарский, Ю.К. Электрохимия ионных расплавов / Ю.К. Делимарский. – М.: Металлургия, 1978. – 248. С.
111. Ивановский, Л.Е. Анодные процессы в расплавленных галогенидах / Л.Е. Ивановский, В.А. Лебедев, В.Н. Некрасов. – М.: Наука, 1983. – 268. С.
112. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 424. С.
113. Барабошкин, А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 280. С.
114. Сучков, А.Б. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах / А.Б. Сучков. – М.: Металлургия, 1970. – 256. С.
115. Haefling, J.F. The immiscibility limits of uranium with the rare-earth metals / J.F. Haefling, A.H. Daane // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1959. – Vol. 215. – P. 336–338.
116. Zolotarev, D.A. Electrode processes in $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ melts: Investigation of temperature and uranium concentration influence / D.A. Zolotarev, D.I. Nikitin, I.B. Polovov // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2174. – P. 020276.
117. Никитин, Д.И. Процессы анодного растворения сплавов U–Pd в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ / Д.И. Никитин, И.Б. Половов, А.В. Щетинский, А.С. Дедюхин, В.А. Волкович, О.И. Ребрин // *Электрохимия в распределенной и атомной энергетике*. – 2022. – С. 292–295.
118. Никитин, Д.И. Анодные процессы урановых сплавов, содержащих палладий и неодим в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ / Д.И. Никитин, И.Б. Половов, О.И. Ребрин, А.В. Щетинский, А.С. Дедюхин // *Расплавы*. – 2023. – №2. – С. 144–

155.

119. Naito, K. Chemical state, phases and vapor pressures of fission-produced noble metals in oxide fuel / K. Naito, T. Tsuji, T. Matsui, A. Date // Nuclear Materials. – 1988. – Vol. 154. – No. 1. – P. 3–13.

120. Nikitin, D.I. Uranium electrorefining in 3LiCl–2KCl based melts / D.I. Nikitin, D.A. Zolotarev, A.D. Mukhametdyanov, V.A. Volkovich, I.B. Polovov // ECS Transactions. – 2020. – Vol. 10. – P. 443–451.

121. Никитин, Д.И. Электрорафинирование урановых сплавов, содержащих палладий и неодим в расплавах 3LiCl–2KCl–UCl₃ / Д.И. Никитин, И.Б. Половов, О.И. Ребрин // Расплавы. – 2023. – №3. – С. 316–328.

122. Никитин, Д.И. Процессы анодного растворения сплавов U–Pd в расплавах 3LiCl–2KCl–UCl₃ / Д.И. Никитин, И.Б. Половов, А.В. Щетинский, А.С. Дедюхин, В.А. Волкович, О.И. Ребрин // Статья в сборнике трудов конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». (Нальчик, 18–22 сентября 2022). – С. 292–295.

123. Никитин, Д.И. Температурная зависимость потенциала сплавов U–Pd в расплавах 3LiCl–2KCl–UCl₃ / Д.И. Никитин, И.Б. Половов, Г.Л. Фофанов, А.П. Фурта, В.А. Волкович, О.И. Ребрин // Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина. Тезисы докладов. (16-20 мая 2022 г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2022. – С. 578–579.

124. Никитин, Д.И. Электролитическое рафинирование урановых сплавов в расплавах 3LiCl–2KCl / Д.И. Никитин, И.Б. Половов, А.Д. Мухамедьянов, В.А. Волкович, О.И. Ребрин // Там же – С. 573.

125. Никитин, Д.И. Зависимость электродного потенциала сплава U–Pd в электролите 3LiCl–2KCl–UCl₃ при различных температурах / Д.И. Никитин, И.Б. Половов, Г.Л. Фофанов, А.П. Фурта, В.А. Волкович // VIII Международная молодежная научная конференция. Тезисы докладов. (17-21 мая 2021 г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 632–633.

126. Никитин, Д.И. Анодное растворение сплавов U–Pd и U–Pd–Nd в

расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ / Д.И. Никитин, И.Б. Половов, Г.Л. Фофанов, А.П. Фурта, В.А. Волкович // VII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», посвященная 100-летию Уральского федерального университета. Тезисы докладов. (18-22 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2020. – С. 604–605.

127. Nikitin, D.I. Uranium electrorefining in $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ based melts / D.I. Nikitin, D.A. Zolotarev, A.D. Mukhametdyanov, V.A. Volkovich, I.B. Polovov // ECS Meeting PRIME 2020, October 4–9, 2022 Honolulu, USA. L02-2972.