

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Никитин Дмитрий Игоревич

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

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор,
Ребрин Олег Ириархович

Официальные оппоненты:

Останина Татьяна Николаевна,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, профессор кафедры технологии электрохимических производств Химико-технологического института;

Потапов Алексей Михайлович,
доктор химических наук, доцент,
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, ведущий научный сотрудник лаборатории пирохимических процессов и электрохимических технологий;

Стулов Юрий Вячеславович,
кандидат химических наук,
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, старший научный сотрудник лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии.

Защита состоится «27» июня 2023 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»:
<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4761>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (ОЯТ) 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 радиолитического распада 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 (ПД), 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 пирометаллургического передела переработки отработавшего ядерного топлива в разное время в США, Великобритании, Японии, Южной Корее. В основных работах по данной тематике уделяется внимание только потенциальным технологическим режимам. Так, в работе Национальной лаборатории Айдахо (INL, США), посвященной переработке высокообогащенного топлива реактора EBR-II, изучали выработку анодного материала и выход катодного продукта. Близкое по целям исследование электролитической переработки имитирующего отработавшее ядерное топливо, твердых продуктов деления, включающих нитрид урана, молибден, палладий и неодим выполнено в 2002 году группой японских исследователей. 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 $\text{U}-\text{Pd}$, $\text{U}-\text{Pd}-\text{Nd}$ (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 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 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 ($\text{U}-\text{Pd}$, $\text{U}-\text{Pd}-\text{Nd}$);
- сплав, моделирующий отработавшее ядерное топливо с определенным содержанием имитаторов благородных металлов и редкоземельных элементов (при массовом соотношении $\text{Pd}:\text{Ru}:\text{Ag}:\text{Rh} = 25:1:3:3$, $\text{Nd}:\text{Ce}:\text{La}:\text{Pr}:\text{Sm}:\text{Y} = 15:10:5:5:5:1$).

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 $550\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $350-370\text{ мВ}$, 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 °С рекомендуемая анодная плотность тока составила 0,4 А/см². 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 А/см² на катоде образуется покрытие. В диапазоне начальной катодной плотности тока от 0,1 до 0,4 А/см² формируются дендритные осадки с преобладанием сростков и пластин. При начальной катодной плотности тока 0,6 А/см² 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 А/см² ведет к росту захвата электролита, а также снижению выхода по току. Увеличение температуры процесса до 720 °С 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 редкоземельных элементов, образуются катодные осадки урана высокой степени чистоты (суммарное содержание редкоземельных элементов $5,1 \cdot 10^{-3}$ 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 $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ 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 отработавшего ядерного топлива.

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, 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 растворов 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 отработавшее ядерное топливо.
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 переработке 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, X международная молодежная научная конференция «Физика, технологии инновации» (г. Екатеринбург 2019, 2020, 2021, 2022, 2023); 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 13 печатных работах, в том числе в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 2 статьи – в международных научных изданиях, реферируемых в базах данных Scopus, Web of Science, а также в тезисах 9-ти докладов.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников. Объём диссертации составляет 133 страницы, включая 64 рисунка, 25 таблиц и список использованных источников из 127 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность и степень разработанности темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору имеющихся сведений о свойствах урана и урановых сплавов, компонентами которых являются элементы, моделирующие отработавшее ядерное топливо. Представлены данные об электролитическом выделении урана и компонентов отработавшего ядерного топлива на твердых катодах в среде солевых расплавов. На основании проведенного литературного обзора выбраны основные методы исследования и обобщены имеющиеся сведения о механизмах электровосстановления урана. 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.

Во второй главе представлены методики приготовления солевых смесей требуемой чистоты и состава. Проработаны способы изготовления сплавов на основе урана, содержащих имитаторы продуктов деления. Приведены конструкции экспериментальных ячеек и методики проведения электрохимических исследований. Описана конструкция укрупненного лабораторного электролизера для изучения электролитической переработки урана и урановых сплавов. Представлены методики гидрометаллургической обработки и обращения с катодными осадками урана. Описан выбор конструкции анодного узла электролизера, позволившей обеспечить уменьшение захвата электролита, а также снизить риски замыкания анода с растущим катодным осадком урана.

В третьей главе рассмотрены механизмы электровосстановления урана, определены предварительные параметры процесса электролитического выделения урана в солевом электролите на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия, которая предлагается для использования в качестве базовой соли в технологии пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива.

Для выбора параметров технологических процессов электролитического выделения урана необходимо определить характеристические потенциалы и механизм течения электродных реакций в урансодержащих хлоридных расплавах, а также величины предельных плотностей тока, соответствующих разряду ионов урана (III). С целью получения этих параметров в хлоридных расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ проводили съемки вольтамперных кривых в различных диапазонах потенциалов, 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 1.

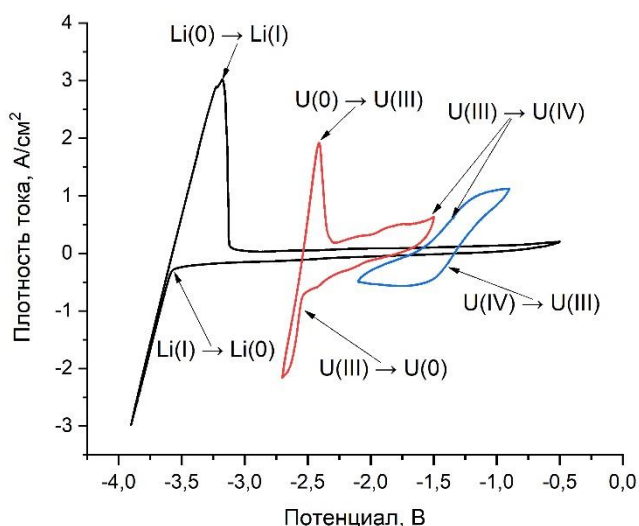


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы, измеренные в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$. Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %; температура: 550 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки потенциала: 200 мВ/с; черная кривая: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

На рисунке 1 около -1,3 В присутствует катодный максимум, связанный с перезарядом $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(III)}$, а при -1,5 В – анодная волна, соответствующая обратному процессу: $\text{U(III)} \rightarrow \text{U(IV)}$. Аналогичные волны 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 разрабатываемой технологии пирохимической переработки ОЯТ предлагается использовать электролит на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия, содержащий только ионы трехвалентного урана. Поэтому для выбора параметров пирохимического передела наибольший интерес представляют процессы электровосстановления $\text{U(III)} \rightarrow \text{U(0)}$ и электроокисления $\text{U(0)} \rightarrow \text{U(III)}$. Согласно данным, представленным на рисунке 1, для изучения этих процессов методом циклической вольтамперометрии следует выбрать диапазон потенциалов от -2,6 до -1,9 В.

Для изучения механизмов электрохимических процессов с участием U(0) и U(III) были проведены измерения циклических вольтамперограмм с изменением скорости развертки потенциала от 20 до 300 мВ/с (рисунки 2 и 3).

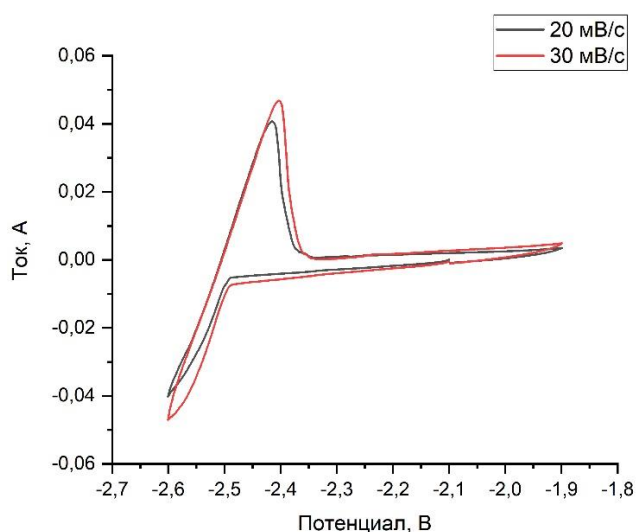


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы, измеренные в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$. Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %; температура: 550 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки потенциала: 20 и 30 мВ/с.

Из представленных на рисунке 2 данных видно, что соотношение токов анодного и катодного пиков при развертках 20 и 30 мВ/с близко к единице, что является

диагностическим критерием обратимости процесса. Для подтверждения диффузионного режима электроокисления проведено измерение пика анодного тока в широком диапазоне изменения скорости развертки потенциала от 20 до 300 мВ/с. Зависимость токов анодных пиков от квадратного корня из скорости развертки потенциала представлена на рисунке 3. Полученная зависимость подтверждает обратимость реакции и диффузионный режим процесса.

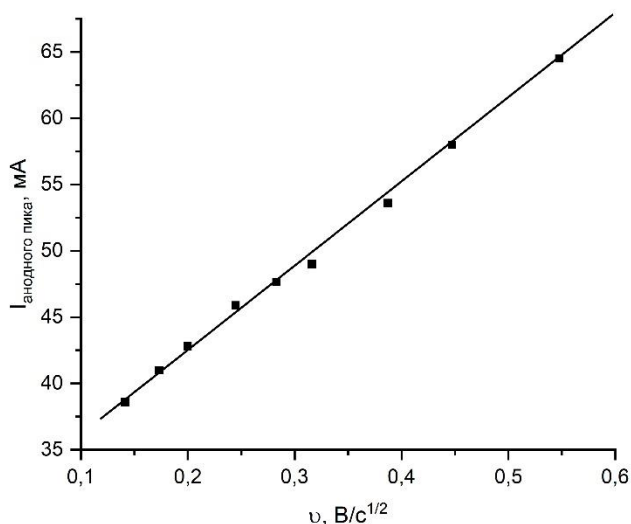


Рисунок 3 – Зависимость тока пика от квадратного корня скорости развертки потенциала, измеренная в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$
 Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %;
 температура: 550 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки потенциала: от 20 до 300 мВ/с

Также были проведены съемки вольтамперограмм с варьированием концентрации ионов урана в электролите. Результаты представлены на рисунке 4. Видно, что характеристические потенциалы начала катодной волны восстановления смещаются в электроположительную область с ростом концентрации урана в расплаве.

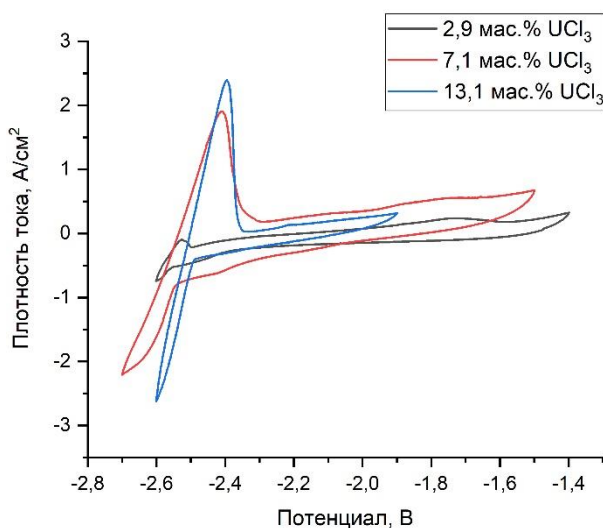


Рисунок 4 – Циклические вольтамперограммы, измеренные в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$
 Концентрация UCl_3 : 2,9 мас. %, 7,1 мас. %, 13,1 мас. %;
 температура: 550 и 750 °С; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; скорость развертки потенциала: 200 мВ/с

На хронопотенциограммах (рисунок 5), снятых в урансодержащих электролитах, полученных восстановлением расплавов $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_4$ металлическим ураном, при плотности тока $-0,04 \text{ А/см}^2$ отмечен процесс электровосстановления остаточных окисленных форм урана (IV). После отключения поляризующего тока происходит выравнивание концентрации ионов U(III) и U(IV) в приэлектродном слое и объеме электролита, при этом система стремится к начальному потенциалу. При повышении температуры на 200 °С катодный процесс интенсифицируется, в реакции участвует большее количество электроокисленных форм урана U(IV) . При катодной плотности

тока $-4,40 \text{ A/cm}^2$ наблюдается резкое смещение потенциала в электроотрицательную область, соответствующую процессу электровосстановления U(III)/U(0) . При температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $-4,40 \text{ A/cm}^2$ 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. 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.

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

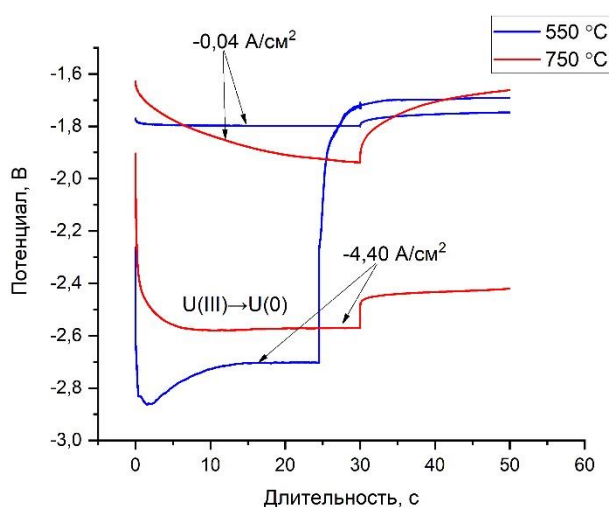


Рисунок 5 – Хронопотенциограммы, измеренные в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$
 Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %;
 температура: 550, 750 °C; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2 ; плотность тока: от $-0,04$ до $-4,40 \text{ A/cm}^2$; отключение тока: через 30 с; последующее измерение: в течение 20 с

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 6.

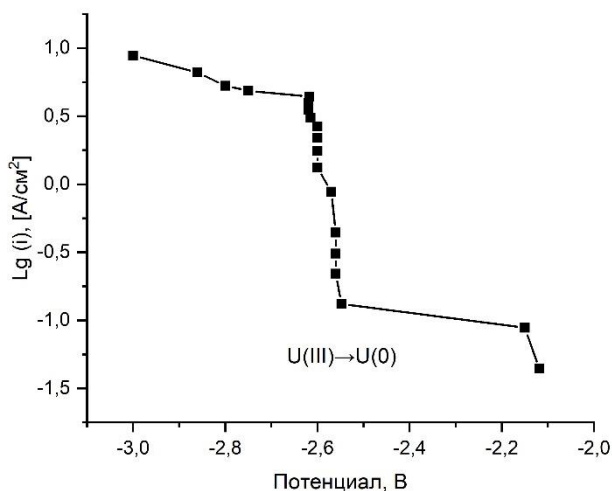


Рисунок 6 – Поляризационная кривая, измеренная в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$
 Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %;
 температура: 550 °C; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2

Показано, что предельная диффузионная плотность тока разряда урана при его концентрации в электролите UCl_3 7,1 мас. % и температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет

$-1,32 \text{ A/cm}^2$. 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.

При добавлении в электролит хлорида неодима в аналогичных условиях (концентрации в электролите UCl_3 7,1 мас. % и температура $550 \text{ }^\circ\text{C}$) предельная диффузионная плотность тока разряда урана имеет идентичное значение: $-1,32 \text{ A/cm}^2$ (рисунок 7). Таким образом, введение в электролит ионов неодима не влияет на процесс электровосстановления урана.

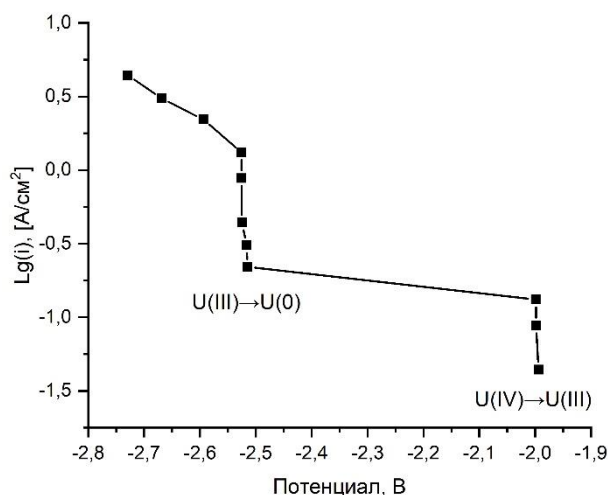


Рисунок 7 – Катодная поляризация, измеренная в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3-\text{NdCl}_3$. Концентрация UCl_3 : 7,1 мас. %, NdCl_3 : 0,8 мас. %; температура: $550 \text{ }^\circ\text{C}$; рабочий электрод: вольфрам; электрод сравнения – Cl^-/Cl_2

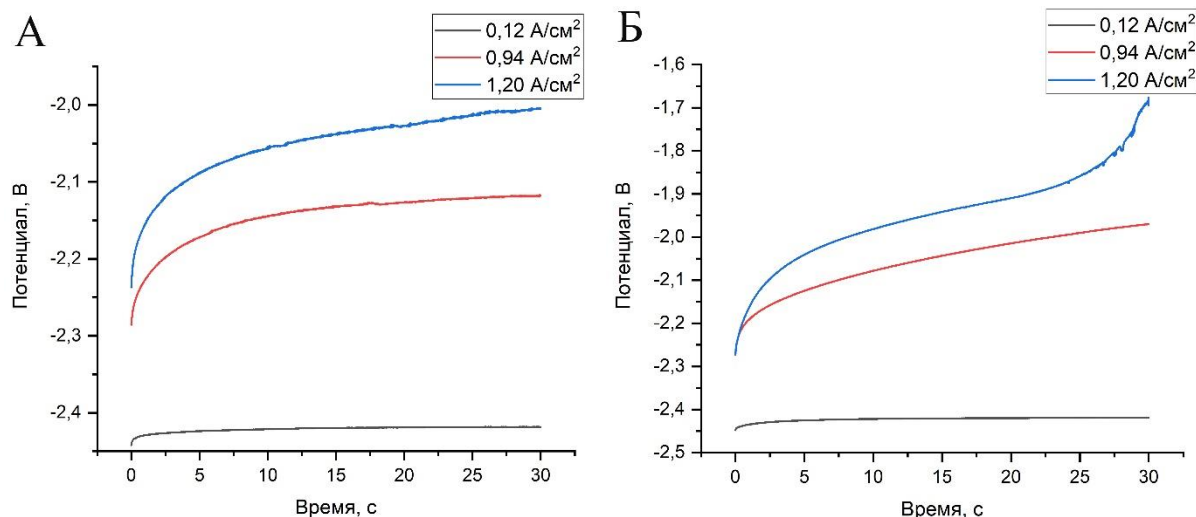
С целью выбора параметров анодного растворения материалов, моделирующих исходное сырье для переработки отработавшего ядерного топлива электрохимическим способом, впервые в мире выполнено исследование процессов анодной поляризации сплавов $\text{U}-\text{Pd}$ и $\text{U}-\text{Pd}-\text{Nd}$ (Pd – имитатор благородных продуктов деления, Nd – имитатор редкоземельных ПД) хронопотенциометрическим методом (рисунки 8, 9).

Измерения проводили по трехэлектродной схеме, где анодом выступал торцевой электрод из исследуемого сплава, электродом сравнения являлся хлорный электрод, а противэлектродом служил стеклоуглеродный контейнер, в котором находился электролит. Все эксперименты выполнены в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. %. В рабочем электроде из сплава $\text{U}-\text{Pd}$ содержание палладия составляло 1,5 мас. % и 10,0 мас. %. В сплаве $\text{U}-\text{Pd}-\text{Nd}$ концентрация палладия была зафиксирована на уровне 1,5 мас. %, а содержание неодима составляло 1,0 мас. % и 10,0 мас. %.

При анодной поляризации сплавов $\text{U}-\text{Pd}$ (рисунок 8) при плотностях тока менее $0,94 \text{ A/cm}^2$ присутствие палладия в материале электрода не отражается на характере кривых «потенциал – время». 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. 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 . При растворении сплава с содержанием палладия 1,5 мас. % даже при максимальных из исследуемых плотностей токов ($1,20 \text{ A/cm}^2$) таких перегибов не наблюдается.

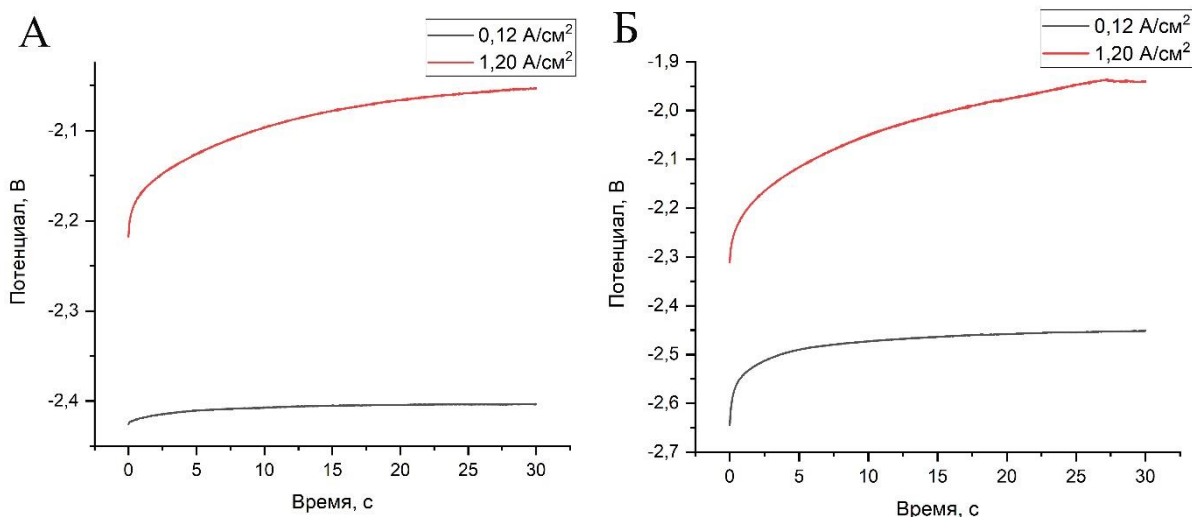
В ходе исследования анодного растворения сплавов $\text{U}-\text{Pd}-\text{Nd}$ установлено, что при плотностях тока до $1,20 \text{ A/cm}^2$ присутствие палладия и неодима в материале электрода не отражается на характере хронопотенциограмм – каких-либо перегибов на

кривых включения, связанных с наложением электродных процессов, 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 мас. %, Б – U–Pd10,0 мас. %

Рисунок 8 – 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 $0,12 - 1,20 \text{ A/cm}^2$



А – U–Pd1,5–Nd1,0 мас. %, Б – U–Pd1,5–Nd10,0 мас. %

Рисунок 9 – 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 $0,12 - 1,20 \text{ A/cm}^2$

Вывод об отсутствии влияния увеличения концентрации палладия и неодима в материале электрода на механизм растворения урана подтверждается сравнением поляризационных кривых (рисунок 10) – потенциалы, соответствующие областям остаточного тока, близки между собой, а характер вольтамперных зависимостей – аналогичен. 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.

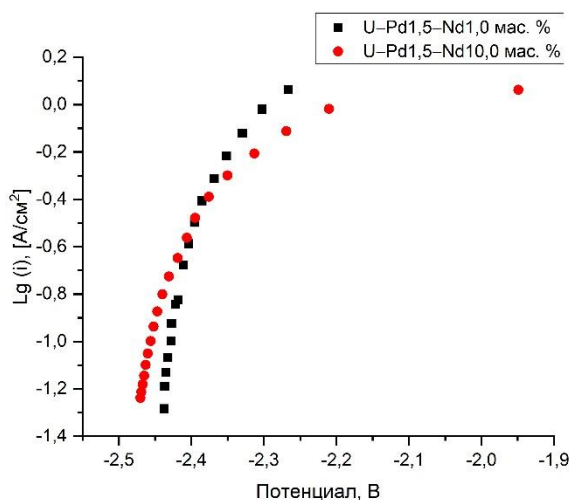


Рисунок 10 – Анодная поляризация сплавов U–Pd–Nd в расплаве 3LiCl–2KCl–UCl₃ 10,1 мас. % при температуре 550 °С

С целью оценки накопления компонентов при растворении урановых сплавов в солевой среде, была проведена серия экспериментов по гальваностатическому анодному растворению сплава U–Pd–Nd при плотности тока 0,35 А/см² (для 10,0 мас. % неодима и 1,5 мас. % палладия в сплаве). Продолжительность цикла электролиза составляла 5 часов. После окончания каждого цикла электролиза отбирали пробу электролита для анализа расплава на содержание урана, палладия и неодима. Изменение содержания перечисленных элементов в солевом расплаве в процессе анодного растворения сплава U–Pd–Nd представлено на рисунке 11. Полученные данные свидетельствуют о том, 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 А/см² и выше соответствует преимущественному растворению урана. Скорость накопления урана в расплаве снижается при достижении его концентрации в электролите около 25,0 мас. % (по металлу).

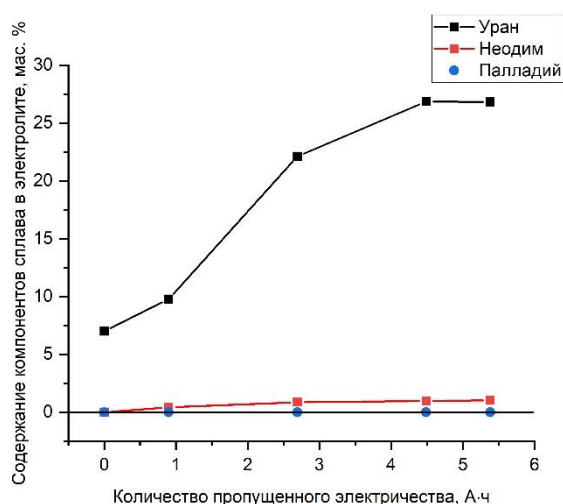


Рисунок 11 – Содержание компонентов сплава в электролите в процессе анодного растворения сплава U–Pd1,5–Nd10,0 мас. % в расплаве 3LiCl–2KCl–UCl₃ (10,1 мас. % — изначальная концентрация) при температуре 550 °С

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 $0,4\text{ A}/\text{cm}^2$, а начальная катодная плотность тока не должна превышать $1,32\text{ A}/\text{cm}^2$.

В четвертой главе представлены результаты экспериментов по электролитическому выделению урана из модельных анодов и сплавов с имитаторами продуктов деления.

На первом этапе был проведен анализ влияния начальной катодной плотности тока на результаты электролитического выделения урана в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ с использованием модельных анодов из металлического урана. Эксперименты проводили при варьировании начальной катодной плотности тока в диапазоне от $0,05$ до $0,8\text{ A}/\text{cm}^2$ при концентрации UCl_3 в электролите 10,1 мас. %, и температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$. Удельное количество электричества в большинстве опытов составляло $1,0\text{ A}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$. Выход по току определяли в расчете на трехэлектронную схему разряда.

Результаты экспериментов приведены в таблице 1. Внешний вид полученных при различных плотностях тока катодных осадков представлен на рисунке 12.

Таблица 1 – Результаты опытов по электролитическому выделению урана при варьировании начальной катодной плотности тока, концентрации UCl_3 в электролите 10,1 мас. %, температуре проведения эксперимента $550\text{ }^\circ\text{C}$, удельном количестве электричества $1,0\text{ A}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$

| Начальная катодная плотность тока, A/cm^2 | Морфология осадка | Степень захвата электролита, % | 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 $0,5\text{ A}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$

При начальной катодной плотности тока $0,05\text{ A}/\text{cm}^2$ на электроде формируется сплошной осадок, количественно отделить который от материала катода не удалось. Фотография оставшегося на катоде покрытия приведена на рисунке 12. При этом выход по току составил 100 % (с учетом отделенного металла и в предположении того, что сплошной осадок состоит полностью из металлического урана).

В диапазоне начальной катодной плотности тока от $0,1$ до $0,4\text{ A}/\text{cm}^2$ получены дендритные осадки с преобладанием сростков и пластин. Величина выхода по току в данных условиях превышает 90 %, а степень захвата электролита составляет от 9,4 до 14,3 %. При начальной катодной плотности тока $0,6\text{ A}/\text{cm}^2$ и выше отмечено снижение выхода по току, увеличивается степень захвата электролита и образуется игольчатый осадок урана с направлением роста игл по силовым полям. Важно отметить, что игольчатая форма катодного осадка может привести к замыканию катода и анода электролизной ванны.

В специальной серии опытов проанализировано влияние концентрации урана на параметры электролитического выделения металла при начальной катодной плотности тока $0,4\text{ A}/\text{cm}^2$, температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ и удельном количестве электричества $0,5\text{ A}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$. Сравнительный анализ показателей представлен в таблице 2, фотографии катодных продуктов, полученных при различных концентрациях урана в электролите, приведены на рисунке 13. Показано, что увеличение концентрации трихлорида урана в электролите

$3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ до 17,4 мас. % приводит к росту степени захвата электролита катодным осадком и снижению выхода по току, а при снижении содержания UCl_3 в электролите до 5,4 мас. % образуются осадки игольчатой морфологии, а также наблюдается снижение выхода по току и прогнозируемое для игольчатых кристаллов увеличение захвата электролита.



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 12 – Катодный металлический уран, полученный в ходе электролитического выделения урана при различных начальных катодных плотностях тока в электролите с концентрацией UCl_3 10,1 мас. %, температуре 550 °С, удельном количестве электричества 1 А·ч/см²

Таблица 2 – 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 трихлорида урана в расплаве, | Морфология осадка | Степень захвата 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 |

Увеличение температуры процесса до $720 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет выделять уран на катоде в виде бета-урана в форме сферолитов. Однако, образующиеся катодные осадки характеризуются более высокой химической активностью, что усложняет их последующую гидрометаллургическую переработку и приводит к дополнительным сложностям в ходе последующего обращения с полученными порошками урана вследствие их повышенной пирофорности.



Концентрация UCl_3 в электролите, 5,4 мас. %



Концентрация UCl_3 в электролите, 10,1 мас. %



Концентрация UCl_3 в электролите, 17,4 мас. %

Рисунок 13 – Фотография катодных осадков, полученных в электролитах с разной концентрацией урана, начальной катодной плотностью тока $0,4 \text{ A/cm}^2$, температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$, удельном количестве электричества $1 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$

Таким образом были уточнены предварительные параметры процесса электролитического выделения урана из сплавов в расплаве на основе эвтектической смеси $3LiCl-2KCl$: содержание UCl_3 – 10,1 мас. %, температура – $550 \text{ }^\circ\text{C}$, начальная катодная плотность тока – в диапазоне от $0,1$ до $0,4 \text{ A/cm}^2$, анодная плотность тока – не более $0,4 \text{ A/cm}^2$, удельное количество электричества – не более $1,0 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$.

Для подтверждения выбора предварительных параметров реализации процесса получения урана были выполнены эксперименты по электролитическому выделению металла из сплавов с благородными металлами – имитаторами ПД (на примере палладия), для чего были изготовлены аноды из $U-Pd$ (1,58 мас. %) сплавов по методике, детально описанной в главе 2 (раздел 2.2.1) диссертации. Эксперименты проводили в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$ 10,1 мас. %, температуре процесса $550 \text{ }^\circ\text{C}$, а также удельном

количестве пропущенного электричества $1,0 \text{ A}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$. Фотографии полученных катодных осадков показаны на рисунке 14, а результаты экспериментов сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты опытов по электролитическому выделению урана из сплава U–Pd (1,58 мас. %) при варьировании начальной катодной плотности тока, концентрации UCl_3 в электролите 10,1 мас. %, температуре проведения эксперимента $550 \text{ }^\circ\text{C}$, удельном количестве электричества $1,0 \text{ A}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$

| Начальная катодная плотность тока, $\text{A}/\text{см}^2$ | Степень захвата электролита, % | Выход по току, % |
|---|--------------------------------|------------------|
| 0,1 | 24,5 | 92,0 |
| 0,2 | 24,8 | 93,3 |
| 0,4 | 36,6 | 75,1 |

Химический анализ катодного осадка показал высокую чистоту получаемого металлического урана, а также отсутствие в нем палладия и молибдена. Также наличия палладия и молибдена не зафиксировано и в электролите после экспериментов. Таким образом, подтверждена возможность очистки урана от имитаторов благородных ПД электрохимическим способом.

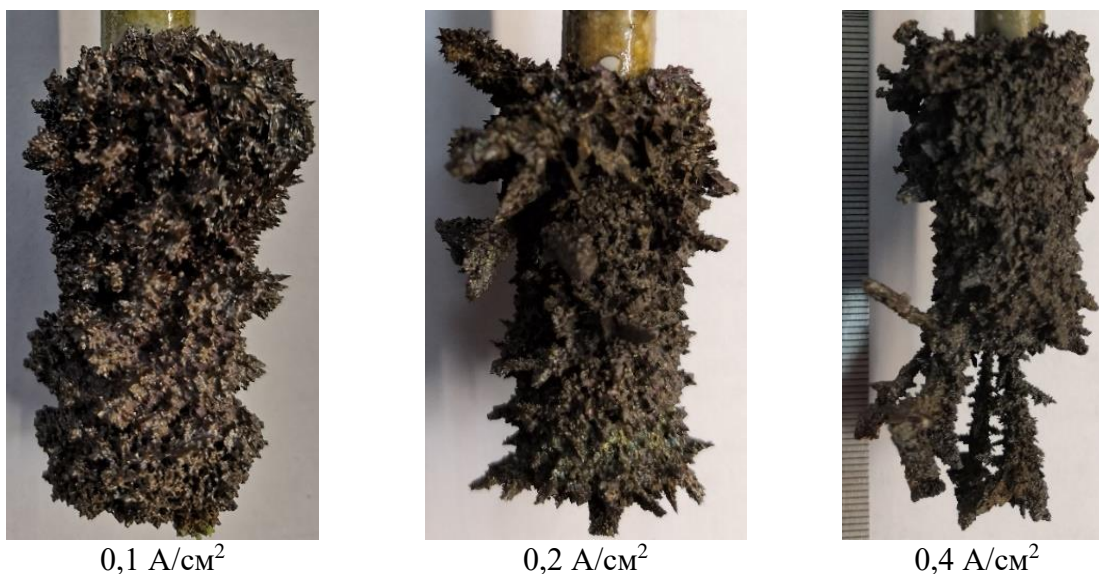


Рисунок 14 – Катодные осадки, полученные в ходе электролитического выделения урана из сплава U–Pd при различных начальных катодных плотностях тока в электролите с концентрацией UCl_3 10,1 мас. %, температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$, удельном количестве электричества $1 \text{ A}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$

Анодные шламы были подвергнуты гидрометаллургической обработке и направлены на рентгенофазовый анализ. Результаты показали присутствие палладия в виде металла и интерметаллида Pd_3U . Также в шламе обнаружено 0,425 мас. % металлического молибдена и металлический уран. 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.

Начальная катодная плотность тока, позволившая достичь наилучших показателей: выхода по току свыше 93 % и степени захвата электролита менее 25 %, составила $0,2 \text{ A}/\text{см}^2$.

На следующем этапе для отработки параметров процесса электролитического выделения урана из сплавов, содержащих благородные металлы совместно с редкоземельными металлами, были изготовлены аноды U–Pd(1,7 мас. %)–Nd(6,2 мас. %). Эксперименты проведены по ранее описанной методике, в расплаве 3LiCl–2KCl–UCl₃ 10,1 мас. %. Температура во всех опытах была постоянной и составляла 550 °С. Полученные результаты приведены в таблице 4, а фотографии катодных осадков представлены на рисунке 15.

Таблица 4 – Результаты опытов по электролитическому выделению урана из сплава U–Pd (1,7 мас. %)–Nd (6,2 мас. %) при варьировании начальной катодной плотности тока, концентрации UCl₃ в электролите 10,1 мас. %, температуре проведения эксперимента 550 °С, удельном количестве электричества 1,0 А·ч/см²

| Начальная катодная плотность тока, А/см ² | Степень захвата электролита, % | Выход по току, % |
|--|--------------------------------|------------------|
| 0,1 | 33,9 | 78,8 |
| 0,2 | 18,4 | 96,3 |
| 0,4 | 41,0 | 68,7 |



0,1 А/см²



0,2 А/см²



0,4 А/см²

Рисунок 15 – Катодные осадки, полученные в ходе электролитического выделения урана из U–Pd–Nd сплава при различных начальных катодных плотностях тока в электролите с концентрацией UCl₃ 10,1 мас. %, температуре 550 °С, удельном количестве электричества 1 А·ч/см²

Химический анализ катодных осадков приведен в таблице 5 и свидетельствует о высокой чистоте полученного урана.

Таблица 5 – Результаты химического анализа катодного осадка, полученного в ходе электролитического выделения урана из сплава U–Pd (1,7 мас. %)–Nd (6,2 мас. %), при варьировании начальной катодной плотности тока, концентрации UCl₃ в электролите 10,1 мас. %, температуре проведения эксперимента 550 °С, удельном количестве электричества 1,0 А·ч/см²

| 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 |

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 , не растворившегося при данных условиях. Распределение масс компонентов (таблица 6) свидетельствует о том, что весь палладий в виде металла и интерметаллида Pd_3U находится в анодном шламе. Наличие урана в шламе связано с факторами, описанными ранее. Основная масса металлического неодима, введенного в анодный материал, распределена между электролитом и анодным шламом (таблица 6). Сделано предположение, что неодим, связанный в интерметаллид $NdPd_3$, в процессе электролиза не растворяется, а осыпается на дно ванны и концентрируется в анодных шламах.

Таблица 6 – Распределение имитаторов ПД в процессе электролитической очистки модельного сплава U–Pd (1,7 мас. %)–Nd (6,2 мас. %)

| Элемент | Содержание в модельном сплаве, г | Содержание в катодном продукте, г | Содержание в электролите, г | Содержание в анодном шламе, 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 его содержание в катодном продукте не превышает 0,006 мас. %, что соответствует коэффициентам очистки при выбранных параметрах процесса выше 10^3 . Данные значения соответствуют требованиям, предъявляемым к очистке от редкоземельных продуктов деления.

Таким образом показано, что при электролитической переработке U–Pd–Nd сплава в электролите $3LiCl-2KCl-UCl_3$ 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 достигаются высокие коэффициенты очистки.

Задачей заключительной серии экспериментов по электролитическому выделению урана являлась апробация режима электролиза с использованием анода из сплава модельного отработавшего ядерного топлива на основе металлического урана с добавлением имитаторов продуктов деления (благородных ПД, редкоземельных элементов) в электролитах, содержащих хлориды редкоземельных элементов, накопление которых происходит при многократном проведении процесса селекции урана. Предварительно были изготовлены образцы модельного отработавшего ядерного топлива из сплава урана с различным содержанием имитаторов продуктов деления (при массовом соотношении благородных металлов Pd:Ru:Ag:Rh = 25:1:3:3, редкоземельных металлов Nd:Ce:La:Pr:Sm:Y = 15:10:5:5:5:1).

Эксперименты проводили в соответствии с методикой, изложенной ранее, в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$ 10,1 мас. % с добавками 1,01 мас. % хлоридов редкоземельных элементов (Nd 0,55; Ce 0,18; La 0,09; Pr 0,09; Sm 0,09; Y 0,01 мас. %). Температура во всех опытах была постоянной и составляла 550 °С. Полученные результаты приведены в таблице 7, а фотографии катодных осадков представлены на рисунке 16.

Полученные осадки были направлены на химический анализ, результаты которого приведены в таблицах 8, 9. Представленные результаты свидетельствуют о высокой чистоте катодного урана.

Таблица 7 – Результаты опытов электролитического выделения урана из сплава модельного отработавшего ядерного топлива, при варьировании начальной катодной плотности тока, концентрации UCl_3 в электролите 10,1 мас. %, температуре проведения эксперимента 550 °С, удельном количестве электричества 1,0 А·ч/см²

| Начальная катодная плотность тока, А/см ² | Степень захвата электролита, % | Выход по току, % |
|--|--------------------------------|------------------|
| 0,1 | 29,5 | 75,1 |
| 0,2 | 19,5 | 96,0 |
| 0,4 | 29,7 | 73,8 |



0,1 А/см²



0,2 А/см²



0,4 А/см²

Рисунок 16 – Катодные осадки, полученные в ходе электролитического выделения из сплава модельного отработавшего ядерного топлива при различных начальных катодных плотностях тока в электролите с концентрацией UCl_3 10,1 мас. %, температуре 550 °С, удельном количестве электричества 1 А·ч/см²

Таблица 8 – Содержание редкоземельных металлов в катодном продукте, полученном в ходе электролитического выделения урана и сплава модельного отработавшего ядерного топлива при начальной катодной плотности тока 0,2 А/см², в электролите с концентрацией UCl_3 10,1 мас. % и добавками 1,01 мас. % хлоридов редкоземельных элементов (Nd, Ce, La, Pr, Sm, Y), температуре 550 °С, удельном количестве электричества 1 А·ч/см²

| Элемент | Содержание в аноде, мас. % | Содержание в катодном продукте, мас. % |
|----------------|----------------------------|--|
| Nd | $4,6 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$ |
| Ce | $3,2 \cdot 10^{-2}$ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ |
| La | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $1,6 \cdot 10^{-4}$ |
| Pr | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | не обнаружено |
| Sm | $1,9 \cdot 10^{-2}$ | $6,0 \cdot 10^{-5}$ |
| Y | $4,0 \cdot 10^{-3}$ | не обнаружено |
| $\Sigma_{PZЭ}$ | $1,3 \cdot 10^{-1}$ | $1,7 \cdot 10^{-3}$ |

Таблица 9 – Содержание благородных металлов в катодном продукте, полученном в ходе электролитического выделения урана и сплава модельного отработавшего ядерного топлива при начальной катодной плотности тока $0,2 \text{ А/см}^2$, в электролите с концентрацией UCl_3 10,1 мас. % и добавками 1,01 мас. % хлоридов редкоземельных элементов (Nd, Ce, La, Pr, Sm, Y), температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$, удельном количестве электричества $1 \text{ А}\cdot\text{ч/см}^2$

| Элемент | Содержание в аноде, мас. % | Содержание в катодном продукте, мас. % |
|----------------------|----------------------------|--|
| Pd | $9,6 \cdot 10^{-1}$ | $5,9 \cdot 10^{-4}$ |
| Ru | $4,0 \cdot 10^{-2}$ | не обнаружено |
| Rh | $1,2 \cdot 10^{-1}$ | не обнаружено |
| Ag | $1,2 \cdot 10^{-1}$ | $7,0 \cdot 10^{-5}$ |
| $\Sigma_{\text{БМ}}$ | 1,2 | $6,6 \cdot 10^{-4}$ |

Выполненный химический анализ отмытых от солевого электролита анодных шламов показал присутствие в материале благородных металлов, редкоземельных элементов, а также металлического урана. Распределение элементов в системе (таблица 10) показывает, что практически все благородные металлы в металлическом виде и в форме интерметаллидов концентрируются в анодном шламе. Наличие урана и редкоземельных элементов в шламе связано с факторами, описанными ранее.

Основная масса редкоземельных элементов переходит из анодного материала в электролит (таблица 10). При выбранных параметрах процесса электролитического выделения урана накопления редкоземельных металлов в катодном продукте не происходит (таблица 8).

Таблица 10 – Перераспределение имитаторов ПД – компонентов сплава модельного отработавшего ядерного топлива при электролитическом выделении урана

| Элемент | Содержание в урановом сплаве, г | Содержание в катодном продукте, г | Содержание в электролите, г | Содержание в анодном шламе, 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 |
| $\Sigma_{\text{БМ}}$ | 1,7030 | 0,0004 | 0,0588 | 1,6438 |
| $\Sigma_{\text{РЗЭ}}$ | 0,1830 | 0,0024 | 0,0390 | 0,1416 |

Наилучшие показатели в экспериментах с использованием модельного ОЯТ (выход по току, чистота продукта, степень захвата электролита, морфология катодного продукта) были получены при начальной катодной плотности тока $0,2 \text{ А/см}^2$.

Таким образом, полученные режимы (таблица 11) 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 редкоземельным элементам – более 10^2) соответствуют предъявляемым требованиям к продукту технологического передела пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива.

Таблица 11 – 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, $\text{A}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$ | 1,0 |
| Начальная плотность тока на катоде, $\text{A}/\text{см}^2$ | 0,2 |
| Плотность тока на аноде, $\text{A}/\text{см}^2$ | не более 0,4 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 $\text{A}/\text{см}^2$.

Исследованы процессы анодного растворения урановых сплавов, содержащих палладий и неодим. Определены рекомендуемые анодные плотности токов выделения урана из сплавов $\text{U}-\text{Pd}$ и $\text{U}-\text{Pd}-\text{Nd}$. В электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-10,1$ мас. % UCl_3 при 550 °С рекомендуемая анодная плотность тока выделения урана из сплава $\text{U}-\text{Pd}10$ мас. % составила 0,5 $\text{A}/\text{см}^2$. В электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-10,1$ мас. % UCl_3 при 550 °С рекомендуемая анодная плотность тока выделения урана из сплава $\text{U}-\text{Pd}1,5-\text{Nd}10$ мас. % составила 0,4 $\text{A}/\text{см}^2$. Показано, что палладий в этих условиях не переходит в электролит и накапливается в анодных шламах, 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 $\text{A}/\text{см}^2$ и концентрации UCl_3 в электролите 10,1 мас. % формируется урановое покрытие, которое практически невозможно отделить от катода. В диапазоне от 0,1 до 0,4 $\text{A}/\text{см}^2$ выделяются дендритные осадки с преобладанием сростков и пластин.

При начальной катодной плотности тока от $0,6 \text{ A/cm}^2$ 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 $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-10,1 \text{ мас. \% UCl}_3$ при $550 \text{ }^\circ\text{C}$, начальной катодной плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$, удельном количестве пропущенного электричества $1,0 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$ 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.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Никитин, Д.И.** Электрорафинирование 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 // Расплавы. – 2023. – №3. – С. 316–328. (0,7 п.л. / 0,56 п.л.) (Russian Science Citation Index).

2. **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. (0,6875 п.л. / 0,55 п.л.) (Russian Science Citation Index).

3. **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 Transactions. – 2020. – Vol. (98)10. – P. 443–451. (0,5 п.л. / 0,4 п.л.) (Web of Science, Scopus).

4. 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. (0,4375 п.л. / 0,35 п.л.) (Web of Science, Scopus).

Другие публикации:

5. **Никитин, Д.И.** Электрорафинирование модельного ядерного топлива в электролитах, содержащих хлориды РЗЭ / **Д.И. Никитин**, И.Б. Половов, О.И. Ребрин // Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2023 посвященная 120-летию со дня рождения академиков И.В. Курчатова и А.П.

Александрова, Тезисы докладов. (15–19 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2023. – С. 517–519. (0,1 п.л. / 0,08 п.л.).

6. **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. Статья в сборнике трудов конференции. (Нальчик, 18–22 сентября 2022). – С. 292–295. (0,1 п.л. / 0,08 п.л.).

7. **Никитин, Д.И.** Температурная зависимость потенциала сплавов U–Pd в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ / **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. (0,1 п.л. / 0,08 п.л.).

8. **Никитин, Д.И.** Электролитическое рафинирование урановых сплавов в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ / **Д.И. Никитин**, И.Б. Половов, А.Д. Мухамедьянов, В.А. Волкович, О.И. Ребрин // там же. – Екатеринбург: УрФУ, 2022. – С. 573. (0,05 п.л. / 0,04 п.л.).

9. **Nikitin, D.I.** Anodic Processes U–Pd Alloys in $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ Based Melts / **D.I. Nikitin**, I.B. Polovov, A.V. Shchetinskiy, A.S. Dedyukhin, V.A. Volkovich, D. Maltsev and O.I. Rebrin // 242nd ECS Meeting October 9–13, 2022 Atlanta, USA. – P. 23590. (0,1 п.л. / 0,01 п.л.).

10. **Никитин, Д.И.** Зависимость электродного потенциала сплава U–Pd в электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ при различных температурах / **Д.И. Никитин**, И.Б. Половов, В.А. Волкович, Г.Л. Фофанов, А.П. Фурта // VIII Международная молодежная научная конференция. Тезисы докладов. (17–21 мая 2021 г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 632–633. (0,05 п.л. / 0,04 п.л.).

11. **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, 2020 Honolulu, USA. L02-2972. (0,05 п.л. / 0,04 п.л.).

12. **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. (0,1 п.л. / 0,08 п.л.).

13. Золотарев, Д.А. Оценка влияния температуры на катодное восстановление урана из хлоридных расплавов / Д.А. Золотарев, **Д.И. Никитин**, И.Б. Половов // VI Международная молодежная научная конференция, посвященная 70-летию основания Физико-технологического института. Тезисы докладов. (20–24 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2019. – С. 636. (0,1 п.л. / 0,04 п.л.).