

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Никитина Дмитрия Игоревича на тему: «Электролитическое выделение урана из сплавов с имитаторами продуктов деления» по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

На отзыв предоставлены диссертация объемом 133 страницы машинописного текста, содержащая 64 рисунка, 25 таблиц и список литературы из 127 наименований, и автореферат.

Актуальность работы

Переработка отработавшего ядерного топлива – высокотехнологичный процесс, направленный на безопасную утилизацию неиспользуемых компонентов, выделение полезных веществ и обеспечение их дальнейшего использования, что крайне важно, так как залежи урана – основного компонента отработавшего ядерного топлива в природе невелики. Для переработки маловыдержанного ОЯТ, в том числе с большой глубиной выгорания, предложено использовать комбинированную технологическую схему, предусматривающую сочетание пирохимических переделов и экстракционного аффинажа конечных продуктов. Одной из стадий пирохимического передела, позволяющей получить целевые компоненты, является электролитическое растворение топливных материалов в расплавах. Однако имеющихся в литературе данных недостаточно для выбора технологических условий и режима получения урана. Актуальность работы Никитина Д.И. состоит в том, что в ней были исследованы закономерности процессов электролитического растворения сплавов и выделения чистого урана на катоде и выбор технологических параметров процесса.

Целью работы, которая успешно выполнена автором, являлось определение параметров процесса электролитического выделения урана из сплавов с имитаторами продуктов деления, используемых в пирохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива. Для этого были исследованы катодные процессы, протекающие при электролизе расплавов солевых смесей на основе хлоридов лития и калия, содержащие хлориды урана и неодима; процессы растворения урановых сплавов разного состава; изучено влияние условий электролиза на структуру осадка, выход по току и степень захвата электролита. Полученные результаты позволили обосновать выбор технологического режима переработки урановых сплавов, содержащих благородные и редкоземельные металлы.

Обоснованность выбора методов исследования и достоверность полученных результатов

Для выполнения задач и достижения цели исследования был использован комплекс современных методов: рентгенофазовый анализ, метод спектрофотометрии, химический анализ состава сплавов, электролита и шламов осуществляли с помощью волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии, определение примесных элементов в катодных осадках урана – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связной плазмой или методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связной плазмой. При изучении закономерностей электрохимических процессов применяли методы циклической вольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии, хроноамперометрии, хронопотенциометрии, метод стационарных поляризационных кривых, гальваностатический метод. Чистоту электролита обеспечивали поэтапной очисткой с последующим хранением и работой в боксах с контролируемой инертной атмосферой.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку данные, полученные разными методами и на разных модельных системах согласуются между собой и хорошо воспроизводятся.

Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна работы не вызывает сомнений и состоит не только в результатах изучения фундаментальных закономерностей и механизмов процессов, но также в подготовке объектов исследования и предложениях по конструкции анодного узла, обеспечивающего полноту переработки сплавов, моделирующих ОЯТ.

Никитиным Д.И. определены потенциалы электродных реакций окисления/восстановления ионов урана в солевой смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ при изменении концентрации хлорида урана (III) и температуры. Показано, что процесс восстановления $\text{U}(0) \rightarrow \text{U}(\text{III})$ протекает по диффузионному механизму. Впервые установлено, что величина предельной диффузионной плотности тока в хлоридном расплаве, содержащем 7,1 мас.% UCl_3 , составляет $1,32 \text{ A/cm}^2$ и не изменяется при введении хлорида неодима.

С помощью метода квадратно-волновой вольтамперометрии показано, что при температуре 550С разница потенциалов выделения урана и неодима из хлоридных расплавов на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ с добавлением хлоридов этих металлов составляет 350–370 мВ, что достаточно для их разделения.

Анализ состав электролита в процессе анодного растворения сплавов $\text{U}-\text{Pd}$ и $\text{U}-\text{Pd}-\text{Nd}$ в солевых системах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ показал, что палладий не растворяется на аноде, а неодим окисляется на аноде и переходит в электролит. Установлено, что при

достижении анодной плотности тока $0,7 \text{ A/cm}^2$ на анодных поляризационных кривых наблюдается сдвиг потенциала в область положительных значений, что может привести к растворению интерметаллидов палладия, поэтому для растворения сплавов в электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ 10,1 мас. % при 550°C рекомендована анодная плотность тока не выше $0,4 \text{ A/cm}^2$.

Впервые проведен комплексный анализ зависимости морфологии осадков, выхода по току урана на катоде и степени захвата электролита осадком от плотности тока, состава электролита и температуры. Установлено, что в диапазоне катодных плотностей тока от $0,1$ до $0,4 \text{ A/cm}^2$ формируются дендритные осадки с преобладанием сростков и пластин, легко отделяемые от электрода. При этом степень захвата электролита постепенно снижается, а выход по току составляет $92,3-93,8\%$. Увеличение катодной плотности тока до $0,8 \text{ A/cm}^2$, а также концентрации хлорида урана до $17,4 \text{ мас.}\%$ приводит к росту захвата электролита и снижению выхода по току. При повышении температуры до 750°C получают осадки урана бета-модификации.

Впервые составлен баланс распределения примесей сплавов урана, имитирующих состав отработавшего ядерного топлива, при их электролитической переработке. Установлено, что при растворении сплавов с использованием электролита, содержащего хлориды редкоземельных элементов, образуются катодные осадки урана высокой степени чистоты (коэффициенты очистки по благородным металлам свыше 1000 , а по редкоземельным элементам свыше 100), благородные металлы переходят в шлам в виде металла и интерметаллидов, а редкоземельные элементы в электролит и, частично, в шлам.

Теоретическая значимость работы

Полученные в работе Никитина Д.И. закономерности катодных процессов выделения урана и анодных процессов растворения сплавов урана, содержащих благородные и редкоземельные металлы, как имитаторы продуктов деления, вносят вклад в развитие теории процессов электролитической переработки ОЯТ.

Автором получены данные о морфологии осадков урана, выхода по току и степени захвата электролита в зависимости от катодной плотности тока и условий электролиза, которые могут быть использованы в качестве справочных данных при дальнейших исследованиях процессов получения чистого урана электролизом.

Практическая значимость работы

На основании полученных результатов и их апробации при растворении сплавов урана сложного состава Никитиным Д.И. рекомендованы технологические параметры проведения гальваностатического электролиза для получения урана из урановых сплавов в технологии пирохимической переработки ОЯТ: температура процесса 550°C ; содержание хлорида урана в эвтектике $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ около 10,1 мас. %; удельное количество электричества $1,0 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$; плотность тока на катоде $0,2 \text{ А}/\text{см}^2$, на аноде не более $0,4 \text{ А}/\text{см}^2$. Высокие степени очистки урана соответствуют требованиям, предъявляемым к продукту электролитической переработки ОЯТ. Предложена конструкция анодного узла, позволяющая снизить вероятность возникновения коротких замыканий, обеспечить равномерность растворения образцов и уменьшить захват электролита катодным осадком.

Достоверность результатов

Результаты, полученные в диссертационной работе Никитина Д.И., сделанные выводы и заключения обоснованы и не противоречат фундаментальным представлениям в области физической химии редкоземельных металлов и электрохимической кинетики электродных процессов в расплавленных средах, согласуются с результатами других авторов и развивают представления о возможностях получения чистого урана при переработке ОЯТ. Достоверность полученных результатов была подтверждена успешной апробацией рекомендуемых технологических параметров при электролитической переработке сплавов урана с имитаторами продуктов деления, моделирующих отработавшее ядерное топливо, на укрупненном лабораторном электролизере.

Общая характеристика диссертационной работы

Работа состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Каждая из глав диссертации заканчивается выводами, наиболее существенные результаты представлены в конце работы в форме заключения.

Диссертационная работа представляет собой логично выстроенное и завершенное исследование, включающее в себя изучение кинетики электродных процессов растворения сплавов урана на аноде и выделения чистого урана на катоде в хлоридных расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия ($3\text{LiCl}-2\text{KCl}$), составление баланса распределения компонентов сплавов урана между электролитом, шламом и катодным металлом, анализ морфологии катодных осадков, выхода по току и захвата электролита катодным осадком в зависимости от условий электролиза (температура, плотность тока). На основе полученных данных обоснован выбор технологических параметров проведения

электролиза и проведена апробация выбранного режима путем переработки модельного отработавшего ядерного топлива на основе урана с добавлением имитаторов продуктов деления (1,227 мас.% благородных металлов и 0,132 мас.% редкоземельных металлов). При плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ на катоде получен уран высокой чистоты, в котором содержание РЗМ составило $1,7 \cdot 10^{-3}$ мас.% и БМ $6,6 \cdot 10^{-4}$ мас.%, что свидетельствует о достижении высоких степеней очистки урановых сплавов. В работе даны рекомендации по внедрению и перспективы дальнейшей разработки темы.

Список использованной литературы включает 127 источника, отражающих последние достижения в области исследования процессов электролитического осаждения сплавов в растворах электролитов и влияния на этот процесс режимов электролиза. По объему и структуре работа соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Результаты работы достаточно полно представлены в печати: 13 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из которых 2 статьи – в международных научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, а также в тезисах 9-ти докладов. Основные результаты работы апробированы на 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.).

Диссертация по содержанию и качеству соответствует опубликованным в печати работам. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация соответствует заявленной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и отрасли химических наук.

Замечания по работе:

В целом работа написана грамотно и оформлена хорошо. Однако в обзоре литературы имеются малоинформативные рисунки низкого качества (рис. 9а, рис.11а), мелкие подписи на рисунке 14, в подписи к рисунку 37 указаны 2 температуры, а данные приведены только для одной. В тексте встречаются неудачные выражения (пиковые потенциалы, рафинировочные эксперименты, пульсационное осаждение, потенциал электрода при снятии нагрузки), есть опечатки, но их немного.

Вопросы по работе:

1. При анализе циклических вольтамперограмм автор делает вывод об обратимости процесса окисления/восстановления урана $U(0) \rightarrow U(III)$ на основе равенства токов анодного пика и катодного пика. Однако известно, что равенство токов пика является не единственным критерием обратимости. В случае обратимого процесса зависимость тока пика от корня скорости развертки потенциала должна представлять собой прямую линию, проходящую через начало координат, а, как видно из рис. 35, для исследуемого процесса это условие не выполняется. Разность потенциалов анодного и катодного пиков для обратимых процессов должна быть равна $\Delta E_{pic} = 2,3RT/zF$, то есть для температуры $550^{\circ}C$ 54мВ, тогда как на экспериментальных ЦВА эта разность больше.
2. Как предполагается контролировать анодную плотность тока (в соответствии с рекомендациями она должна быть не больше $0,4 \text{ A/cm}^2$), если должно происходить практически полное растворения образцов сплава в анодном узле? При растворении будет уменьшаться поверхность анода, а, значит, возрастать анодная плотность тока?
3. Из текста осталось неясно, как определяли выход по току и степень захвата электролита? Возможно ли частичное осыпание дендритов урана с катода и учитывали ли этот металл при расчете выхода по току?
4. С какой целью в рекомендуемых параметрах указано количество электричества $1 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$, если задается катодная плотность тока $0,2 \text{ A/cm}^2$? Может быть, в качестве рекомендаций более правильно было указать время проведения электролиза 5 часов?
5. В соответствии с данными, представленными на рисунке 52, концентрация хлорида урана в электролите возрастает по мере увеличения количества электричества (времени электролиза). В закрытом электролизере это может быть связано с разными выходами по току растворения урана на аноде и выделения его на катоде. Однако для сплава, содержащего 10 мас.% неодима, выходы по току близки. В чем причина увеличения концентрации хлорида урана в электролите при растворении сплавов, содержащих 10 мас.% неодима?

Высказанные замечания не снижают хорошего впечатления от работы и полученных результатов.

