

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 65 рисунков, 25 таблиц и список литературы из 127 наименований, и автореферат.

Актуальность работы

В диссертационной работе рассматриваются актуальные задачи, направленные на замыкание ядерного топливного цикла. 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.

Цель работы

Целью рассматриваемой работы являлось определение параметров процесса электролитического выделения урана из сплавов с имитаторами продуктов деления, используемого в пирохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива. В рамках обозначенной цели были решены следующие задачи:

- изучены 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 $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$;
- определены механизмы анодных процессов растворения сплавов уран-палладий, уран-палладий-неодим;
- на основании электрохимических исследований выбраны предварительные параметры процесса электролитического выделения урана в расплаве на основе эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$;
- определено 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;
- установлено 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;

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

– апробированы выбранные технологические параметры в процессе электролитической переработки сплава, моделирующего продукт переработки отработавшего ядерного топлива в расплавленных солевых смесях на основе эвтектики хлоридов лития и калия.

Научная новизна диссертационной работы

С помощью различных электрохимических методов исследовано электрохимическое поведение урана в эвтектическом расплаве хлоридов лития и калия в широком температурном и концентрационном интервалах. Определены характеристические потенциалы электродных редокс-реакций ионов урана, предельные плотности тока восстановления урана в различных условиях, а также показана обратимость электрохимического восстановления ионов урана в исследованных расплавах. Методом квадратно-волновой вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение ионов урана и неодима при совместном электровосстановлении. 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.

Автором изучены процессы протекающие при анодном растворении 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 и установлено оптимальное значение анодной плотности тока. Проведен подробный анализ экспериментальных условий (температуры, концентрации UCl_3 в электролите, начальной катодной плотности тока) на процесс электролитического выделения урана из расплава $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт.}}-\text{UCl}_3$.

Теоретическая значимость работы

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). 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.

Практическая значимость работы

Определены оптимальные условия для 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. Разработаны рекомендации по обращению с выделенным катодным продуктом и электролитом, нарабатываемом в процессе электролитического растворения урановых сплавов при пирохимической переработке отработавшего ядерного топлива. Разработанный метод электролитического выделения металлического урана из его сплавов с имитаторами продуктов деления в расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия показал высокую эффективность.

Достоверность результатов

Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений, поскольку чистота электролитов обеспечивалась поэтапной очисткой с последующим хранением и работой в боксах с контролируемой инертной атмосферой. На всех этапах работы проводился аналитический контроль независимыми методами. Современные приборы и оборудование, использованные в работе, регулярно проходили регламентное техническое обслуживание и поверку.

Общая характеристика диссертационной работы

Работа состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы.

Замечания по работе:

1. По мнению оппонента вывод о диффузионном контроле процесса $U(III) + 3e \rightarrow U(0)$ в $LiCl-KCl$ требует уточнений. Зависимость, приведенная на рисунке 35 (стр. 70), должна выходить из начала координат, кроме того, для диффузионного режима характерно постоянство потенциала пика от логарифма скорости поляризации. Вольтамперограммы, приведенные на рисунке 34, имеют разные потенциалы пиков. И на основании диагностических критериев вольтамперометрии в этом случае можно говорить о смешанном (квазиобратимом) режиме электровосстановления в указанном диапазоне скоростей поляризации.
2. При исследовании электрохимических свойств неодима в расплаве $LiCl-KCl$ идентификация катодных и анодных процессов не подтверждена ни ссылками на опубликованные данные, ни данными собственных исследований. Требуется подтверждение протекания процессов $Nd(III) + 3e \rightarrow Nd(0)$ и $Nd(II) + 2e \rightarrow Nd(0)$ в области потенциалов (-3,0;-3,2)В, с помощью, например, расчета числа электронов.

Вопросы по работе:

1. С чем связано более короткое время выдержки расплава при синтезе $NdCl_3$ под вакуумом по сравнению с подготовкой $LiCl$ и KCl ?

2. Оценивался ли температурный градиент внутри расплава при исследовании электрохимических свойств урана и неодима? Применялись ли какие-либо поправки на конвективный перенос вещества?
3. Как проведенные исследования электрохимических свойств урана и неодима помогли в определении оптимальных параметров выделения урана из расплавов?

Заключение по работе

В целом рассматриваемая диссертационная работа производит хорошее впечатление, выбранная тема является актуальной для развития пирохимической технологии переработки ОЯТ. Диссертантом успешно решен широкий спектр задач, исследования выполнены на высоком научном и методическом уровнях, полученные им результаты не вызывают сомнений, а сделанные выводы обоснованы. Отмеченные замечания и вопросы носят дискуссионный характер и не снижают высокой оценки рассматриваемой диссертации. Основное содержание работы опубликовано в ведущих российских и зарубежных научных журналах, по теме диссертации сделаны доклады на всероссийских и международных конференциях, посвященных электрохимии расплавов и переработке ОЯТ. Автореферат полностью соответствует тексту диссертации.

Работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», а её автор, Никитин Дмитрий Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

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

Стул Ю.В. Стулов
01.06.2023

184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул.
Академгородок, 26а
+7 (815) 557-95-49
iu.stulov@ksc.ru

Подпись старшего научного сотрудника к.х.н. Стулова
Юрия Вячеславовича по месту работы удостоверяю
ученый секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН к.т.н. Васильева
Татьяна Николаевна

Т.Н. Васильева

