

УДК 621.039.59

ВОЗМОЖНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА В РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Никитин Дмитрий Игоревич¹,
nikitin.dmitry@urfu.ru

Половов Илья Борисович¹,
i.b.polovov@urfu.ru

Ребрин Олег Иринархович¹,
o.i.rebrin@urfu.ru

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21.

Актуальность исследования обусловлена планами использования электролитического разделения металлизированного отработавшего ядерного топлива как одного из этапов пирохимической переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего топлива.

Цель: определение параметров процесса электролитического выделения урана из сплава с имитаторами продуктов деления (благородных металлов и редкоземельных элементов), моделирующих отработавшее ядерное топливо, в солевых смесях на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ с добавками хлоридов редкоземельных элементов.

Объекты: образцы модельного отработавшего ядерного топлива – сплава урана с имитаторами продуктов деления (благородных металлов и редкоземельных элементов) при массовом соотношении $\text{Pd:Ru:Ag:Rh}=25:1:3:3$, $\text{Nd:Ce:La:Pr:Sm:Y}=15:10:5:5:1$.

Методы: гальваностатическое электрорафинирование, рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый методы анализа, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, оценка распределения компонентов по системе.

Результаты. Полученные данные показали, что при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ катодные осадки представляют собой типичные дендритные формы альфа-урана в ромбической сингонии со склонностью к иглообразованию при увеличении катодной плотности тока. Полученные катодные осадки свободны от примесей рутения, родия, молибдена, празеодима и иттрия. Коэффициент очистки по палладию достигает 3000, а по серебру – 1700. Благородные металлы накапливаются в анодном шламе, при этом даже при полной выработке анодного материала концентрация этой группы элементов в катодном осадке не превышает $0,0015$ мас. %. Несмотря на высокую концентрацию хлоридов РЗЭ в электролите, имитирующую накопление ионов РЗЭ при многократной переработке отработавшего ядерного топлива, концентрация редкоземельных металлов в катодном продукте не превышала $0,007$ мас. %. При электровыделении урана из модельного отработавшего ядерного топлива в электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ ($10,1$ мас. %) с добавкой хлоридов РЗЭ, имитирующей при многократной переработке их накопление в электролите, при $550\text{ }^\circ\text{C}$, а также начальной катодной плотности тока $0,2\text{ A/cm}^2$, удельном количестве электричества $1,0\text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$, при полной выработке анодной массы, выделяется катодный осадок урана с выходом по току, превышающим 90% , и с коэффициентами очистки по сумме редкоземельных металлов 76 , по сумме благородных металлов 1800 .

Ключевые слова:

электролитическое выделение, электрорафинирование, катодная плотность тока, урановые сплавы, переработка отработавшего ядерного топлива, модельное отработавшее ядерное топливо.

Введение

Одной из важнейших целей развития атомной энергетики является замыкание ядерного топливного цикла. Для достижения данной цели необходимо иметь химическую технологию переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В настоящее время существует технология переработки ОЯТ с использованием экстракционного процесса PUREX. Данная технология позволяет перерабатывать ОЯТ, но при этом генерирует большое количество жидких радиоактивных отходов. В этой связи в мире активно развиваются пирохимические технологии, позволяющие в будущем заменить или дополнить PUREX процесс [1]. Одной из таких технологий является электрорафинирование металлизированного ОЯТ в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития и калия. На текущий момент параметры подобного процесса получения целевых компонентов ОЯТ (урана и плутония) были подробно изучены в лабораторном масштабе различными авторами [1–18]. Для решения данной задачи обычно использу-

ют твердые катоды [1–11, 17, 18], но в литературе представлены эксперименты и с жидкими катодами [12–16], а также с совместным использованием твердых и жидких катодов [12–13]. Существенные объемы загрузки анода и выделения урана на катоде в расплавленной соли на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ были подробно описаны в нескольких работах [7–9, 17]. Например, в работе [9] авторами представлены эксперименты в ванне, рассчитанной на получение 1000 кг урана в год.

Сведения об исследовании электровыделения урана из ОЯТ или его моделирующих сплавов в литературе отсутствуют. Нет сведений и о влиянии накопления хлоридов РЗЭ в электролите, которое возникает при многократно повторяющемся электролитическом процессе.

Задачей настоящей работы было экспериментальное подтверждение полученных ранее параметров электровыделения урана [17–19] из сплава, моделирующего ОЯТ, при имитации накопления хлоридов РЗЭ в электролите.

Материалы и методы исследования

В качестве рабочих солей-растворителей в экспериментах использовали хлорид калия (99,8 %) и хлорид лития (99,9 %). Отдельные хлориды щелочных металлов дополнительно очищали по методике, описанной в работе [18]. Подвергнутые дополнительной очистке соли хранили в сухом боксе, заполненном высокочистым аргоном (с контролем H_2O и $O_2 < 10$ ppm). Смеси хлоридов лития и калия требуемого состава готовили в сухом боксе путем тщательного перемешивания очищенных индивидуальных солей непосредственно перед экспериментами. Подготовка урансодержащих хлоридных расплавов описана в предыдущих работах [20].

Модельное отработавшее ядерное топливо (МОЯТ) представляет собой урановый сплав, содержащий благородные и редкоземельные металлы, который синтезировали в печи резистивного нагрева прямым сплавлением металлических компонентов с чистотой не ниже 99,9 %. В качестве контейнера использовали тигли из оксида бериллия, атмосфера процесса – высокочистый аргон (99,998 %). Полученные слитки отделяли от тигля и подвергали травлению в химически чистой азотной кислоте. Затем слитки промывали дистиллированной водой и перемещали в сухой бокс, с предварительной сушкой слитков под вакуумом в шлюзовой камере. Фотографии полученных МОЯТ, представлены на рис. 1.

Опыты по электролитическому выделению урана проводили на укрупненном лабораторном электролизере из нержавеющей стали. Детали конструкции электролизера приведены на рис. 2.

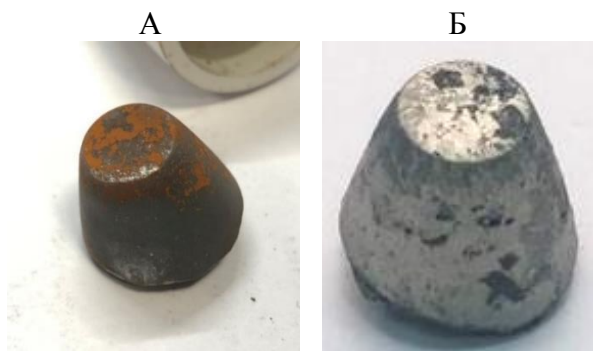


Рис. 1. Фотографии урановых сплавов: А) до травления; Б) после травления

Fig. 1. Photos of uranium alloys: А) before etching; Б) after etching

Основными достоинствами данного электролизера являются:

- большая рабочая камера, позволяющая производить загрузку до 1000 г электролита;
- съемная шлюзовая камера, позволяющая периодически заменять катоды, а также производить пробоотбор и дозагрузку электролита без остановки эксперимента.

Анодный узел представлял собой несущий токоподвод, выполненный из стержня высокочистого молибдена (МЧ, 99,98 %), на который через резьбовое

соединение закреплены токоподводы, выполненные из проволоки высокочистого молибдена, закрученной на концах в спираль. Спиральное окончание токоподводов служило контейнерами для рафинируемого сплава (рис. 3). Анодный узел крепился к крышке через диэлектрическое соединение, которое позволяло фиксировать узел в нужном положении.

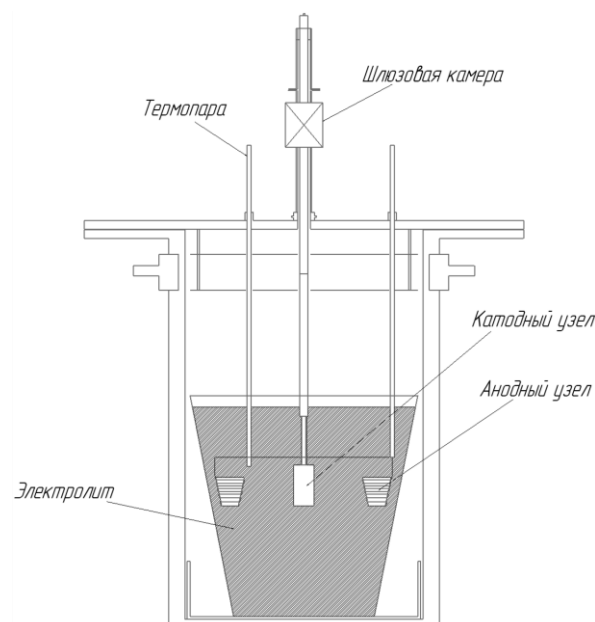


Рис. 2. Схема электролизера для рафинирования МОЯТ

Fig. 2. Scheme of electrolyzer for refining model spent nuclear fuel



Рис. 3. Молибденовая корзина с загруженными образцами

Fig. 3. Molybdenum basket with loaded samples

Анодный узел заполняли слитками МОЯТ так, чтобы анодная плотность тока не превышала $0,01$ А/см². Процесс электровыделения осуществляли в тигле-контейнере из стеклоуглерода объемом 2 л, в который загружали расчетное количество электролита.

В качестве катода использовали цилиндрические прутки из металлического молибдена (рис. 4). Площадь поверхности катодов составляла 10 см². Токоподвод к катоду на границе расплава и газовой фазы

защищали трубкой из оксида бериллия. Токопровод был выполнен при помощи резьбового соединения, позволяющего производить периодическую замену катода в процессе экспериментов.



Рис. 4. Фотография катодной сборки (катод – слева)
Fig. 4. Photo of the cathode assembly (the cathode is on the left)

После сборки укрупненный лабораторный электролизер вакуумировали и наполняли высокочистым аргоном. В ходе экспериментов в рабочем пространстве аппарата постоянно поддерживалась инертная атмосфера. Нагрев рабочей зоны электролизера осуществляли шахтной электропечью СШО-Л-8/11. Необходимая температура задавалась и поддерживалась высокоточным температурным контроллером с ПИД-регулятором (± 5 °С). Температуру расплава контролировали с помощью кабельной термопары типа хромель-алюмель, связанной с цифровым вольтметром АКПП-2101–ПриСТ. После расплавления электролита в него последовательно опускали анодный узел и кварцевый чехол с термопарой. Катодный узел помещали в шлюзовую камеру электролизера, которую вакуумировали и наполняли 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. По завершении прохождения заданного количества электричества, ток электролиза отключали, катод медленно поднимали в шлюзовую камеру электролизера, закрывали шибер и производили съем катодного узла. Извлеченный из электролизера катод с осадком фотографировали, взвешивали и производили отмывку.

Катод с осадком опускали в раствор 1 М химически чистой азотной кислоты на непродолжительное время – 5–10 минут (рис. 5).

По окончании растворения электролита с поверхности катода катодный осадок количественно отделяли механически с помощью гребка, изготовленного из никелевой полосы (99,9 %). Затем операцию повторяли до полного удаления осадка с катода (рис. 6).

Далее осадок катодного урана промывали в растворе 1 М азотной кислоты до получения прозрачного раствора. Отмывка катодного осадка в азотной кислоте при данной концентрации и продолжительности времени происходит практически без потерь урана [21]. Затем катодный осадок промывали дистиллированной водой, а контрольную промывку производили в растворе этилового спирта (95 %). По окончании отмывки спирт декантировали, а катодный осадок урана направляли на сушку в шлюзовую камеру

инертного бокса, где осадок держали под вакуумом не менее 2 часов. По окончании сушки катодного осадка шлюзовую камеру наполняли высокочистым аргоном, открывали задвижку, и осадок перемещали на хранение в инертный бокс, в котором содержание примесей кислорода и влаги контролировалось на уровне ниже 10 ppm.



Рис. 5. Катод с осадком урана, помещенный в раствор азотной кислоты

Fig. 5. Cathode with uranium deposit placed in a nitric acid solution

Практически на протяжении всех экспериментов катодный осадок содержал мелкие частицы урана (рис. 7), что предъявляло повышенные требования к безопасности при работе с веществом в соответствии с основными санитарными правилами обеспечения радиационной безопасности.



Рис. 6. Процесс очистки катода от осадка урана
Fig. 6. Cathode purification from uranium deposit



Рис. 7. Очищенный катодный уран
Fig. 7. Purified cathodic uranium

Хранение и дальнейшее обращение с катодными осадками урана производили только при постоянно контролируемой инертной атмосфере.

После завершения операций с катодным осадком в шлюз лабораторного электролизера устанавливали специальный узел для отбора пробы электролита. После завершения пробоотбора узел заменяли на катодный и повторяли операции, описанные выше.

Результаты исследования и обсуждение

Предварительно были изготовлены образцы МОЯТ, представляющие собой сплав урана с различным содержанием имитаторов благородных металлов (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 (табл. 2).

Таблица 1. Состав уранового сплава (МОЯТ), подвергнутый электроочистке

Table 1. Composition of the uranium alloy (model spent nuclear fuel) subjected to electrical cleaning

| Компонент сплава Alloy component | Масса, г Mass, g | Содержание в общей массе, мас. % Content in total weight, wt. % |
|---------------------------------------|---------------------|--|
| U | 136,930 | 98,641 |
| Pd | 1,326 | 0,955 |
| Ru | 0,055 | 0,040 |
| Rh | 0,160 | 0,115 |
| Ag | 0,162 | 0,117 |
| 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 |
| $\sum_{\text{БМ}}/\sum_{\text{NM}}$ | 1,703 | 1,227 |
| $\sum_{\text{РЗЭ}}/\sum_{\text{REE}}$ | 0,183 | 0,132 |

Состав компонентов электролита, представленных в расплаве в виде хлоридов, приведен в табл. 2.

Температура во всех опытах была постоянной и составляла 550 °С, удельное количество пропущенного электричества 1 А·ч/см². Полученные катодные осадки имеют характерную дендритную форму альфа-урана в ромбической сингонии, фотографии осадков представлены на рис. 8. Была обнаружена закономерная тенденция роста иглообразования с увеличением катодной плотности тока, которая наблюдалась ранее [17, 18]. При увеличении начальной катодной плотности тока от 0,1 до 0,4 А/см² осадок приобретает выраженную игольчатую форму, что, с одной стороны, существенно облегчает его съем с катода, но, с другой стороны, снижает выход по току вследствие замыкания катода и анода ванны растущими по направлению силовых линий иглами осадка.

Таблица 2. Состав электролита на основе эвтектической смеси LiCl и KCl перед началом экспериментов

Table 2. Electrolyte composition based on a eutectic mixture of LiCl and KCl before the experiments

| Компонент электролита Electrolyte component | Содержание мас. % (по металлу) Content wt. % (by metal) |
|--|--|
| U | 7,01 |
| Nd | 0,55 |
| Ce | 0,18 |
| La | 0,09 |
| Pr | 0,09 |
| Sm | 0,09 |
| Y | 0,01 |

Катодные осадки были подвергнуты химическому анализу, результаты которого приведены в табл. 3, 4.

По окончании экспериментов из установки был извлечен анодный узел, в котором, как и ожидалось, не осталось анодной массы вследствие осыпания нерастворимых компонентов сплава (рис. 9). Замороженный электролит был извлечен из установки и помещен в сухой перчаточный бокс.

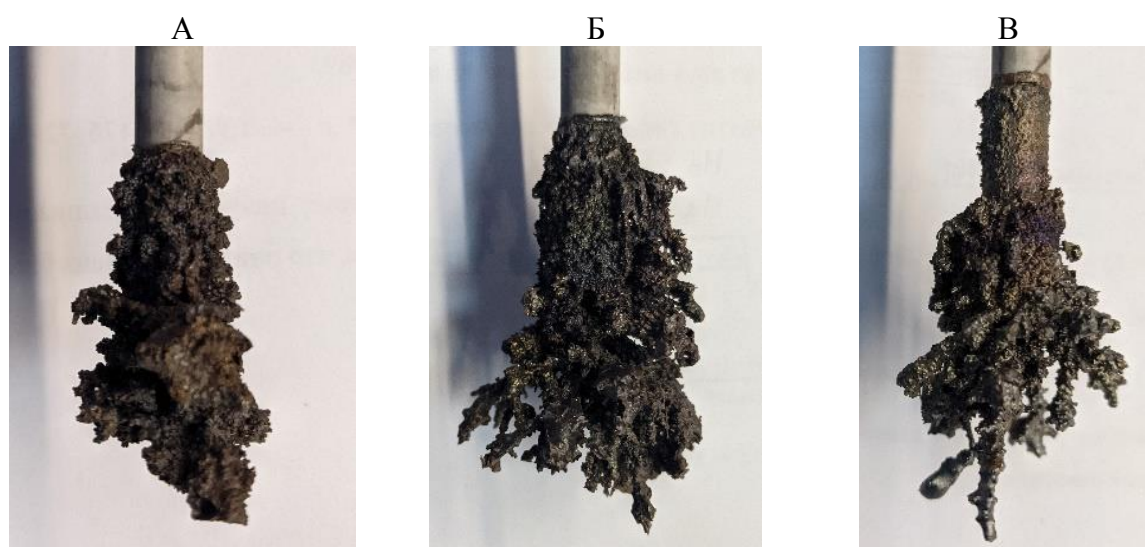


Рис. 8. Катодные осадки урана, полученные в ходе электроочистки МЯТ при различных начальных катодных плотностях тока, А/см²: А) 0,1; Б) 0,2; В) 0,4

Fig. 8. Uranium cathodic deposits obtained during the electrical purification of model nuclear fuel at various initial cathode current densities, А/см²: А) 0,1; Б) 0,2; В) 0,4

Таблица 3. Содержание редкоземельных металлов (мас. %) в катодном продукте, полученном в ходе электролитической переработки МОЯТ

Table 3. Content of rare earth metals (wt. %) in the cathode product obtained during the electrolytic processing of model spent nuclear fuel

| Элемент Element | Анод Anode | Продукт, полученный при различных катодных плотностях тока, А/см ² Product obtained at different cathode current densities, A/cm 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 обнаружен not detected | | |
| 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 обнаружен not detected | | |
| $\sum_{PЗЭ}$ | $1,3 \cdot 10^{-1}$ | $7,1 \cdot 10^{-3}$ | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | $5,1 \cdot 10^{-3}$ |

Таблица 4. Содержание благородных металлов и молибдена (мас. %) в катодном продукте, полученном в ходе электролитической переработки МОЯТ

Table 4. Content of noble metals and molybdenum (wt. %) in the cathode product obtained during the electrolytic processing of model spent nuclear fuel

| Элемент Element | Анод Anode | Продукт, полученный при различных катодных плотностях тока, А/см ² Product obtained at different cathode current densities, A/cm 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 обнаружен not detected | | |
| Rh | $1,2 \cdot 10^{-1}$ | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | не обнаружен not detected | |
| Ag | $1,2 \cdot 10^{-1}$ | $6,7 \cdot 10^{-4}$ | $7,0 \cdot 10^{-5}$ | $2,8 \cdot 10^{-4}$ |
| $\sum_{БМ}$ \sum_{NM} | 1,2 | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $6,6 \cdot 10^{-4}$ | $9,9 \cdot 10^{-4}$ |
| Mo | | не обнаружен not detected | | |

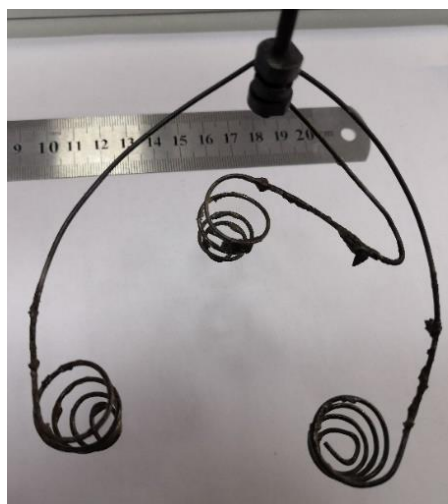


Рис. 9. Фотография анодной сборки после проведения экспериментов

Fig. 9. Photo of anode assembly after the experiments

Анодные шламы, которые образовывались в процессе электровыделения урана, осыпались и накапливались в донной части электролита. От замороженного электролита была отделена донная часть, которую поместили в 1 М раствор химически чистой азотной кислоты до полного растворения. Полученный раствор был отфильтрован через бумажный обеззоленный фильтр «синяя лента». Таким образом был получен осадок анодного шлама, который был направлен на рентгенофазовый анализ. Выполненный анализ показал присутствие в шламе благородных металлов в виде металлов и интерметаллидов, металлических РЗЭ, металлического молибдена, а также металлического урана.

Наличие урана в шламе связано с двумя факторами: отсутствием электролитического растворения интерметаллидов типа U_xBM_y , которые присутствуют в сплаве и осыпаются механически из корзины на дно ванны, а также осыпанием катодного урана в экспериментах с относительно высокой плотностью тока. В ранее проведенных экспериментах [18, 19, 22] было подтверждено, что в процессе электровыделения урана из сплавов U–Pd–Nd интерметаллиды UPd₃ и NdPd₃ не растворяются и осыпаются на дно ванны. Таким образом, практически все благородные металлы в виде металла и интерметаллидов переходят в анодный шлам.

Кроме того, в анодном шламе были обнаружены редкоземельные металлы, которые не растворились в электролите, а осыпались на дно ванны. Данный процесс может быть связан с несколькими факторами:

- ликвацией и расслоением сплава при сплавлении анода, что можно обнаружить на примере диаграмм плавкости систем U–Nd, U–Pd–Nd [23, 24];
- отсутствием электролитического растворения интерметаллидов типа $PЗM_xBM_y$, который присутствует в сплаве и осыпается механически из корзины на дно ванны [18];
- совместным механическим осыпанием (захватом) РЗМ и нерастворимых интерметаллидов.

Распределение масс компонентов в системе (табл. 5) показывает, что практически все благородные металлы в виде металла и интерметаллидов осыпаются в анодный шлам. Вследствие близости спектральных линий РЗЭ сложно различать их элементный состав, поэтому при анализе электролита и анодного шлама будут приведены данные, основанные на химическом анализе суммы РЗЭ.

Заключение

Повышение начальной катодной плотности тока приводит к изменению морфологии катодного осадка, который приобретает более игольчатую форму, что, с одной стороны, существенно облегчает его съем с катода, но, с другой стороны, увеличивает захват электролита. Вследствие роста игл катодного урана по направлению силовых линий, происходит рост вероятности замыкания катода и анода ванны, что приводит к снижению выхода по току, а также осыпанию катодного урана на дно ванны.

Таблица 5. *Баланс перераспределения компонентов модельного ОЯТ*

Table 5. *Balance of redistribution of the model spent nuclear fuel components*

| Элемент Element | Исходная анодная масса, г Initial anode mass, g | Катодная масса, г Cathode mass, g | Электролит, г Electrolyte, g | Анодный шлам, г Anode sludge, g |
|--|--|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Pd | 1,3260 | 0,0001 | 0,0008 | 1,3251 |
| Ru | 0,0550 | не обнаружен not detected | не обнаружен not detected | 0,0550 |
| Rh | 0,1600 | не обнаружен not detected | не обнаружен not detected | 0,1600 |
| Ag | 0,1620 | 0,0003 | 0,0580 | 0,1037 |
| $\sum_{\text{БМ}}$ \sum_{NM} | 1,7030 | 0,0004 | 0,0588 | 1,6438 |
| $\sum_{\text{PЗЭ}}$ \sum_{REE} | 0,1830 | 0,0024 | 0,0390 | 0,1416 |

Показано, что рутений и родий полностью переходят в анодный шлам, в то время как палладий и серебро частично растворяются в электролите и, соответственно, переходят в катодный осадок урана. Коэффициенты очистки, по сумме БМ, зависят от начальной катодной плотности тока и составляют 800–1800.

Редкоземельные металлы растворяются из МОЯТ и накапливаются в электролите, что также способствует их переходу на катод и накоплению в катодном осадке. Тем не менее, даже с учетом увеличения концентрации в электролите хлоридов РЗЭ, в катодных осадках урана не были обнаружены металлический празеодим и иттрий. Коэффициенты очистки, по сумме редкоземельных металлов, зависели от начальной катодной плотности тока и составили 18–76.

Начальная катодная плотность тока, при которой достигнуты наилучшие показатели выхода по току, захвата электролита, коэффициентов очистки по РЗЭ и БМ, составила 0,2 А/см².

Показано, что полученные катодные осадки свободны от примесей рутения, родия, молибдена, празеодима и иттрия. Коэффициент очистки по палладию достигает 3000, а по серебру – 1700. Благородные металлы накапливаются в анодном шламе, при этом даже при полной выработке анодного сплава концентрация этой группы элементов в катодном осадке не превышает 0,0015 мас. %. Несмотря на дополнительное увеличение содержания хлоридов РЗЭ в электролите, имитирующих накопление РЗЭ при многократной электролитической переработке ОЯТ, концентра-

ция редкоземельных металлов в катодном продукте не превышает 0,007 мас. %. При начальной катодной плотности тока электровыделения урана 0,2 А/см² концентрация РЗМ в катодном осадке снижается до 0,0017 мас. %, а концентрация суммы БМ – до 0,0006 мас. %, таким образом коэффициенты очистки увеличиваются, соответственно, до 76 по РЗМ и до 1800 по БМ.

Основные потери урана при данном способе его электровыделения связаны с несколькими факторами:

- механическим осыпанием катодного урана;
- отсутствием электролитического растворения интерметаллидов типа U_xBM_y, которые присутствуют в сплаве и осыпаются механически из корзины на дно ванны;
- совместным механическим осыпанием (захватом) урана и нерастворимых интерметаллидов.

Таким образом, показано, что при электровыделении урана из модельного ОЯТ в электролите 3LiCl–2KCl–UCl₃ (10,1 мас. %) с добавкой хлоридов РЗЭ, имитирующей накопление в электролите при многократной переработке, при 550 °С, а также начальной катодной плотности 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, превышающим 90 %, и высокими коэффициентами очистки. Полученные ранее параметры электрорафинирования урановых сплавов [17–18] позволяют выделять уран из МОЯТ с высокими показателями процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nawada H.P., Fukuda K. Role of pyro-chemical processes in advanced fuel cycles // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – V. 66. – № 2–4. – P. 647–651.
2. Driggs F.H., Lilliendahl W.C. Preparation of metal powders by electrolysis of fused salts: I-ductile uranium // Industrial and Engineering Chemistry. – 1930. – V. 22. – № 5. – P. 516–519.
3. Kolodney M. Production of plutonium by electrolysis // Los Alamos National Laboratory Report. – 1944. – LA-148.
4. Kolodney M. Preparation of the first electrolytic plutonium and of uranium from fused chlorides // Journal of The Electrochemical Society. – 1982. – V. 129. – P. 2438.
5. Marzano C., Noland R.A. The electrolytic refining of uranium // Argonne National Laboratory Report. – 1953. – ANL-5102.
6. Niedrach L.W., Glamm A.C. Uranium purification by electrorefining // Journal of The Electrochemical Society. – 1956. – V. 103. – № 9. – P. 521–528.
7. 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. – V. 5. – № 1–2. – P. 54–71.
8. Chauvin G., Coriou H., Simenauer A. Phenomene de concentration du fer au voisinage de la cathode au cours de l'electroraffinage de l'uranium en bains de sels fondus // Electrochimica Acta. – 1963. – V. 8. – № 5. – P. 323–332.
9. Production d'uranium de haute purete par electroraffinage en bains de sels fondus / G. Chauvin, H. Coriou, P. Jabet, A. Laroche // Journal of Nuclear Materials. – 1964. – V. 11. – № 2. – P. 183–192.
10. 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. – V. 44. – P. 3142.
11. Application of graphite as a cathode material for electrorefining of uranium / J.H. Lee, Y.H. Kang, S.C. Hwang, J.B. Shim, E.H. Kim, S.W. Park // Nuclear Technology. – 2008. – V. 162. – P. 135–143.

12. Uranium transport to solid electrodes in pyrochemical reprocessing of nuclear fuel / Z. Tomczuk, J.P. Ackerman, R.D. Wolson, W.E. Miller // Journal of The Electrochemical Society. – 1992. – V. 139. – № 12. – P. 3523–3528.
13. Willit J.L., Miller W.E., Battles J.E. Electrorefining of uranium and plutonium – a literature review // Journal of Nuclear Materials. – 1992. – V. 195. – № 3. – P. 229–249.
14. 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. Nakayoshi, M. Fukushima // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2009. – V. 46. – № 2. – P. 175–183.
15. Recovery of U-Pu alloy from MOX using a pyroprocess series / S. Kitawaki, T. Shinozaki, M. Fukushima, T. Usami, N. Yahagi, M Kurata // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – V. 162. – № 2. – P. 118–123.
16. Uranium recovery via electrochemical deposition with a liquid zinc cathode followed by electrochemical oxidation of rare earth metals / J. Jang, T. Kim, G-Y. Kim, D. Yoon, S Lee // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – V. 520. – P. 245–251.
17. Uranium electrorefining in 3LiCl–2KCl based melts / D.I. Nikitin, D.A. Zolotarev, A.D. Mukhametyanov, V.A. Volkovich, I.B. Polovov // ECS Transactions. – 2020. – V. 98. – № 10. – P. 443–451.
18. Никитин Д.И., Половов И.Б., Ребрин О.И. Электрорафинирование урановых сплавов, содержащих палладий и неодим в расплавах 3LiCl–2KCl–UCl₃ // Расплавы – 2023. – № 3. – С. 316–328.
19. Анодные процессы урановых сплавов, содержащих палладий и неодим в расплавах 3LiCl–2KCl–UCl₃ / Д.И. Никитин, И.Б. Половов, О.И. Ребрин, А.В. Щетинский, А.С. Дедюхин // Расплавы. – 2023. – № 2. – С. 144–155.
20. An electrochemical study of uranium behaviour in LiCl-KCl-CsCl eutectic melt / D.S. Maltsev, V.A. Volkovich, D.B. Vasin, E.N. Vladykin // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – № 467. – P. 956–963.
21. Pierce R.A. Uranium metal dissolution in the presence of fluoride and boron // U.S. Department of Commerce. – 2003. – № VA-22161. – P. 1–21.
22. Изготовление интерметаллида UPd₃ и исследование его термодинамических характеристик / В.А. Кесикопулос, А.М. Потапов, А.Е. Дедюхин, Ю.П. Зайков // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: Сборник трудов семинара. – Нальчик: Ажур, 2022. – С. 224–226.
23. Haefling J.F., Daane A.H. The immiscibility limits of uranium with the rare-earth metals // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1959. – V. 215. – P. 336–338.
24. Parnell D.G., Brett N.H. Phase relationship in the ternary system U–Nd–Pd // Journal of the Less-Common Metals. – 1986. – № 118. – P. 141–152.

Поступила: 17.04.2023 г.

Прошла рецензирование: 24.04.2023 г.

Информация об авторах

Никитин Д.И., кандидат химических наук, инженер кафедры редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Половов И.Б., кандидат химических наук, доцент кафедры редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Ребрин О.И., доктор химических наук, заведующий кафедрой физико-химических методов анализа Физико-технологического института, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

UDC 621.039.59

POSSIBILITY OF URANIUM EXTRACTION FROM SPENT NUCLEAR FUEL IN FUSED ELECTROLITES CONTAINING RARE ELEMENTS

Dmitry I. Nikitin¹,
nikitin.dmitry@urfu.ru

Ilya B. Polovov¹,
i.b.polovov@urfu.ru

Oleg I. Rebrin¹,
o.i.rebrin@urfu.ru

¹ Ural Federal University,
21, Mira street, Ekaterinburg, 620062, Russia.

The relevance of the research is caused by the plans of using electrolytic separation of metalized spent nuclear fuel as a stage in pyrochemical reprocessing of mixed nitride uranium-plutonium fuel.

The main aim is to determine the parameters of uranium electrolytic separation from an alloy with simulators of fission products (precious metals and rare earth elements) simulating spent nuclear fuel in salt mixtures based on 3LiCl–2KCl with additives of rare earth element chlorides.

Objects: model spent nuclear fuel – uranium alloy with simulators of fission product (precious metals and rare earth elements) with a mass compound of Pd:Ru:Ag:Rh=25:1:3:3, Nd:Ce:La:Pr:Sm:Y=15:10:5:5:1).

Methods: electrorefining, X-ray fluorescence and X-ray diffraction method of analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry, assessment of distribution of components in the system.

Results. The data obtained showed that uranium deposits have dendrite formations of alpha-uranium at 550 °C in orthorhombic crystal system toward needle cathode current density. The resulting cathode deposits are free from impurities of ruthenium, rhodium, molybdenum, praseodymium and yttrium. The purification coefficient for palladium reaches 3000, and for silver 1700. Noble metals accumulate in the anode sludge, and even with the complete depletion of the anode material. The concentration of noble metals in the cathode deposit does not exceed 0,0015 wt %. Despite the high concentration of rare-earth chlorides in the electrolyte, which simulates the accumulation of rare-earth ions during repeated reprocessing of spent nuclear fuel, the concentration of rare-earth metals in the cathode product did not exceed 0,007 wt %. During uranium electrowinning from a model spent nuclear fuel in the 3LiCl–2KCl–UCl₃ electrolyte (10,1 wt %) with REE chlorides, which imitate their accumulation in the electrolyte during repeated processing, at 550 °C, as well as the initial cathode current density of 0,2 A/cm², the specific amount of electricity is 1,0 A·h/cm². A cathode uranium deposit is released with a current efficiency exceeding 90 % with all anode mass depletion, and purification coefficient 1800 for the sum of precious metals and for the sum of rare earth metals.

Key words:

electrolytic extraction, electrorefining, cathode current density, uranium alloys, spent nuclear fuel processing, model spent nuclear fuel.

REFERENCE

- Nawada H.P., Fukuda K. Role of pyro-chemical processes in advanced fuel cycles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, vol. 66, no. 2–4, pp. 647–651.
- Driggs F.H., Lilliendahl W.C. Preparation of metal powders by electrolysis of fused salts: I-ductile uranium. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1930, vol. 22, no. 5, pp. 516–519.
- Kolodney M. Production of plutonium by electrolysis. *Los Alamos National Laboratory Report*, 1944, LA-148.
- Kolodney M. Preparation of the first electrolytic plutonium and of uranium from fused chlorides. *Journal of The Electrochemical Society*, 1982, vol. 129, pp. 2438.
- Marzano C., Noland R.A. The electrolytic refining of uranium. *Argonne National Laboratory Report*, 1953, ANL-5102.
- Niedrach L.W., Glamm A.C. Uranium purification by electrorefining. *Journal of The Electrochemical Society*, 1956, vol. 103, no. 9, pp. 521–528.
- Boisdie G., Chauvin G., Coriou H., Hure J. Contribution a la connaissance du mecanisme de l'electroraffinage de l'uranium en bains de sels fondus [Contribution to the study of the mechanism of electrorefining of uranium in baths with molten salts]. *Electrochimica Acta*, 1961, vol. 5, no. 1–2, pp. 54–71.
- Chauvin G., Coriou H., Simenauer A. Phenomene de concentration du fer au voisinage de la cathode au cours de l'electroraffinage de l'uranium en bains de sels fondus [The phenomenon of iron concentration near the cathode during the electrorefining of uranium in baths with molten salts]. *Electrochimica Acta*, 1963, vol. 8, no. 5, pp. 323–332.
- Chauvin G., Coriou H., Jabot P., Laroche A. Production d'uranium de haute purete par electroraffinage en bains de sels fondus [Obtaining high purity uranium by electrowinning in baths with molten salts]. *Journal of Nuclear Materials*, 1964, vol. 11, no. 2, pp. 183–192.
- Kang Y.H., Lee J.H., Hwang S.C., Shim J.B., Kim E.H., Park S.W. Electrodeposition characteristics of uranium by using a graphite cathode. *Carbon*, 2006, vol. 44, pp. 3142.
- Kang Y.H., Lee J.H., Hwang S.C., Shim J.B., Kim E.H., Park S.W. Application of graphite as a cathode material for electrorefining of uranium. *Nuclear Technology*, 2008, vol. 162, pp. 135–143.
- Tomczuk Z., Ackerman J.P., Wolson R.D., Miller W.E. Uranium transport to solid electrodes in pyrochemical reprocessing of nuclear fuel. *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, vol. 139, no. 12, pp. 3523–3528.
- Willitt J.L., Miller W.E., Battles J.E. Electrorefining of uranium and plutonium – a literature review. *Journal of Nuclear Materials*, 1992, vol. 195, no. 3, pp. 229–249.
- Kuratal M., Yahagi N., Kitawaki S., Nakayoshi A., Fukushima M. Sequential electrolysis of U-Pu alloy containing a small amount of Am to recover U- and U-Pu-Am products. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2009, vol. 46, no. 2, pp. 175–183.
- Kitawaki S., Shinozaki T., Fukushima M., Usami T., Yahagi N., Kurata M. Recovery of U-Pu alloy from MOX using a pyroprocess series. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, vol. 162, no. 2, pp. 118–123.
- Jang J., Kim T., Kim G.-Y., Yoon D., Lee S. Uranium recovery via electrochemical deposition with a liquid zinc cathode followed by electrochemical oxidation of rare earth metals. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, vol. 520, pp. 245–251.

17. Nikitin D.I., Zolotarev D.A., Mukhametdyanov A.D., Volkovich V.A., Polovov I.B. Uranium electrorefining in 3LiCl–2KCl based melts. *ECS Transactions*, 2020, vol. 98, no 10, pp. 443–451.
18. Nikitin D.I., Polovov I.B., Rebrin O.I. Electrorefining of uranium alloys containing palladium and neodymium in 3LiCl–2KCl–UCl₃ melts. *Melts*, 2023, no. 3, pp. 316–328. In Rus.
19. Nikitin D.I., Polovov I.B., Rebrin O.I., Shchetinsky A.V., Dedyukhin A.S. Anodic processes of uranium alloys containing palladium and neodymium in 3LiCl–2KCl–UCl₃ melts. *Melts*, 2023, no. 2, pp. 144–155. In Rus.
20. Maltsev D.S., Volkovich V.A., Vasin D.B., Vladykin E.N. An electrochemical study of uranium behaviour in LiCl–KCl–CsCl eutectic melt. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, no. 467, pp. 956–963.
21. Pierce R.A. Uranium metal dissolution in the presence of fluoride and boron. *U.S. Department of Commerce*, 2003, no. VA-22161, pp. 1–21.
22. Kesikopoulos V.A., Potapov A.M., Dedyukhin A.E., Zaikov Yu.P. Izgotovlenie intermetallida UPd₃ i issledovanie ego termodynamicheskikh harakteristik [Production of UPd₃ intermetallic and investigation of its thermodynamic characteristics]. *Elektrokhimiya v raspredeleyonoy i atomnoy energetike. Sbornic trudov seminarov* [Electrochemistry in distributed and nuclear power engineering: proceedings of the seminar]. Nalchik, Azhur Publ., 2022. pp. 224–226.
23. Haefling J.F., Daane A.H. The immiscibility limits of uranium with the rare-earth metals. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1959, vol. 215, pp. 336–338.
24. Parnell D.G., Brett N.H. Phase relationship in the ternary system U–Nd–Pd. *Journal of the Less-Common Metals*, 1986, no. 118, pp. 141–152.

Received: 17 April 2023.

Reviewed: 24 April 2023.

Information about the authors

Dmitry I. Nikitin, Cand. Sc., engineer, Ural Federal University.

Ilya B. Polovov, Cand. Sc., associate professor, Ural Federal University.

Oleg I. Rebrin, Dr. Sc., professor, Ural Federal University.