

УДК 621.039.59

**ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЕ УРАНОВЫХ СПЛАВОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ПАЛЛАДИЙ И НЕОДИМ
В РАСПЛАВАХ $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$**

© 2023 г. Д. И. Никитин^а, *, И. Б. Половов^а, О. И. Ребрин^а

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: house.freshone@ya.ru

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Технология пирохимической переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего топлива, реализуемая на опытно-демонстрационном энергетическом комплексе площадки Сибирского химического комбината включает несколько определенных операций с конечной целью выделения целевых продуктов деления. Предпоследней стадией переработки планируется использовать электрорафинирование продуктов предыдущей стадии – металлизированного отработавшего ядерного топлива. Для реализации электролитического рафинирования необходимо определить процессы и технологические режимы электролитического рафинирования сплавов, моделирующих продукт этой стадии модуля переработки. В настоящей работе представлены результаты электрорафинирования модельных сплавов (моделирующих сырье стадии электрорафинирующей переработки) на укрупненном лабораторном электролизере. Начальные параметры процессов рафинирования урана в расплавах на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ были определены ранее. Базовыми параметрами рафинирования являлось использование электролита $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 мас. % UCl_3) и проведение экспериментов при 550°C . Урановые сплавы, содержащие палладий и неодим, были приготовлены прямым сплавлением металлического урана, порошков металлического палладия марки ПдАП-1 и металлического неодима (99.99%) в среде высокочистого аргона (99.998%). Полученные данные показали, что при температуре 550°C катодные осадки представляют из себя типичные дендритные формы альфа-урана в ромбической сингонии со склонностью к иглообразованию при увеличении катодной плотности тока. Увеличение времени кампании и катодной плотности тока приводит к снижению выхода по току вследствие короткого замыкания электродов иглами катодного осадка или осыпания металла с катода. В результате проведения электрорафинирования экспериментально уточнены режимы катодного процесса. При электрорафинировании сплавов $\text{U}-\text{Pd}$ (1.59 мас. %), $\text{U}-\text{Pd}$ (1.62 мас. %), $\text{U}-\text{Pd}$ (1.54 мас. %), $\text{U}-\text{Pd}$ (1.58 мас. %)– Nd (5.64 мас. %), $\text{U}-\text{Pd}$ (1.84 мас. %)– Nd (6.49 мас. %), $\text{U}-\text{Pd}$ (1.79 мас. %)– Nd (6.54 мас. %), были получены катодные осадки урана, которые подвергли химическому анализу, показавшему высокую чистоту получаемого металлического урана, а также отсутствие в нем металлического палладия и молибдена. Коэффициент очистки по палладию превышает 5000, коэффициент очистки по неодиму свыше 1000, что соответствует требованиям, предъявляемым к очистке от продуктов деления на данном этапе пирохимической переработки отработавшего топлива. Палладий накапливается в анодных шламах, в то время как основная масса неодима переходит в расплавленный электролит.

Ключевые слова: электрорафинирование, анодное растворение, катодная плотность тока, урановые сплавы, гальваностатическое растворение, переработка ОЯТ

DOI: 10.31857/S0235010623030052, **EDN:** PSFAND

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. 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. Тем не менее сейчас 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 [1–21]. Авторы в качестве катода использовали твердые [1–14] и жидкие материалы [13–17], а также имеются опыты с совместным использованием твердых и жидких электродов [13, 14]. Эксперименты с масштабированием процесса электроосаждения урана в расплавленной соли на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ были подробно описаны в нескольких работах [7–9, 12], например, в работе [9] авторами представлено проведение экспериментов в ванне, рассчитанной на получение 1000 кг урана в год. Тем не менее представленных данных недостаточно для организации процесса, необходимого для пирохимической переработки ОЯТ, основные исследования сфокусированы на электровыделении урана и плутония в лабораторных масштабах [14]. В настоящее время в литературе недостаточно данных об электровыделении урана из материалов моделирующих ОЯТ, содержащих благородные металлы и РЗМ, в расплаве на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$.

Задачей настоящей работы было экспериментальное подтверждение полученных ранее параметров электрорафинирования урана для сплавов, содержащих палладий и неодим.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве рабочих солей-растворителей в экспериментах использовали хлорид калия (99.8%) и хлорид лития (99+%). Отдельные хлориды щелочных металлов сушили в вакууме при 300°C в течение 3–5 ч. После этого соли расплавляли и продували смесью хлора и хлористого водорода в течение 5 ч. Дальнейшая обработка заключалась в продувке аргоном высокой чистоты (99.998%) для удаления растворенных хлорирующих агентов. Затем расплавленные соли заливали в алуновы тигли и охлаждали в эксикаторе. Полученные таким образом соли хранили в сухом боксе, заполненном высокочистым аргоном (с контролем влаги и кислорода <10 ppm). Смеси хлоридов лития и калия требуемого состава готовили в боксе с инертной атмосферой путем тщательного перемешивания очищенных индивидуальных солей непосредственно перед экспериментами. Урансодержащие хлоридные расплавы готовили по процедуре, подробно описанной в предыдущих работах [18].

Урановые сплавы, содержащие благородные металлы (БМ) и РЗМ, синтезировали в печи резистивного нагрева прямым сплавлением металлического урана в виде брусков и металлических порошков БМ и РЗМ чистоты не ниже 99.9% в цилиндрическом тигле из оксида бериллия в среде высокочистого аргона (99.998%). Полученный слиток отделяли от тигля и перемещали в перчаточный бокс с инертной атмосферой, в котором слитки из уранового сплава хранили до использования в экспериментах. Фотографии полученных урановых сплавов, содержащих палладий и неодим представлены на рис. 1.

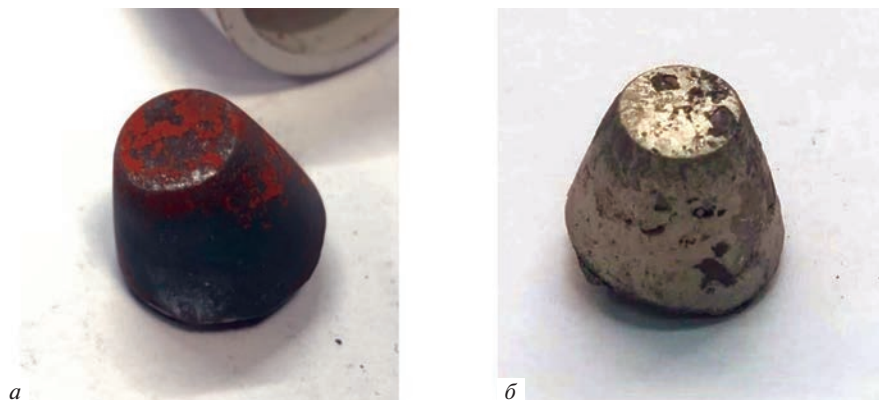


Рис. 1. Внешний слитков урановых сплавов: *а* – сплав U–Pd, *б* – сплав U–Pd–Nd.

Опыты по электрорафинированию проводили на укрупненном лабораторном электролизере (загрузка электролита в ванну до 1000 г) из нержавеющей стали. Детали конструкции электролизера приведены на рис. 2.

Для устранения потенциальной неравномерности электрических полей использовали анодный узел особой конструкции. На несущий токоподвод, выполненный из молибденового стержня (пруток диаметром 4 мм из молибдена марки МЧ, 99.98%), закреплены, закрученные на концах в спираль, три молибденовые проволоки диаметром 1 мм. Спиральное окончание проволок служило контейнерами для трех частей рафинируемого сплава, что обеспечивало симметричное расположение анодного материала относительно центрального катода (рис. 3).

Анодный узел заполняли слитками уранового сплава из расчета того, чтобы анодная плотность тока не превышала 0.01 А/см^2 . Процесс рафинирования осуществляли в тигле-контейнере из стеклоуглерода объемом 2 литра, куда загружали расчетное количество электролита $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 мас. % UCl_3).

В качестве катода использовали цилиндрические прутки из металлического молибдена (рис. 4). Площадь поверхности катодов составляла 10 см^2 . Токоподвод к катоду на границе расплава и газовой фазы защищали трубкой из оксида бериллия.

После сборки аппарат вакуумировали и 2–3 раза промывали высокочистым аргонном (99.998%). В ходе экспериментов в рабочем пространстве аппарата постоянно поддерживалась инертная атмосфера высокочистого аргона (99.998%). Дополнительных мер очистки инертного газа не применяли. Нагрев рабочей зоны электролизера осуществляли шахтной электропечью СШО-Л-8/11. Необходимая температура задавалась и поддерживалась высокоточным температурным контроллером с ПИД регулятором ТС4У. Температуру расплава контролировали с помощью кабельной термопары типа хромель–алюмель, связанной с цифровым вольтметром АКИП-2101–ПриСТ. После расплавления электролита в расплав последовательно опускали анодную корзину и кварцевый чехол с термопарой. После сборки катодного узла его помещали в шлюзовую камеру электролизера, которую вакуумировали и промывали аргонном 2–3 раза, после чего открывали шибер и опускали катод в электролит. После прогрева катода и стабилизации температуры включали электрический ток. В процессе опыта контролировали температуру электролита, ток электролиза, напряжение на ванне и потенциал катода при снятии токовой нагрузки. После прохождения заданного количества электричества ток электролиза отключали, катод осторожно поднимали в шлюзовую камеру электролизера, закрывали шибер и производили разборку катодного узла. Извлеченный из электролизера электрод с осадком фотографировали, взвешивали и отмывали металл.

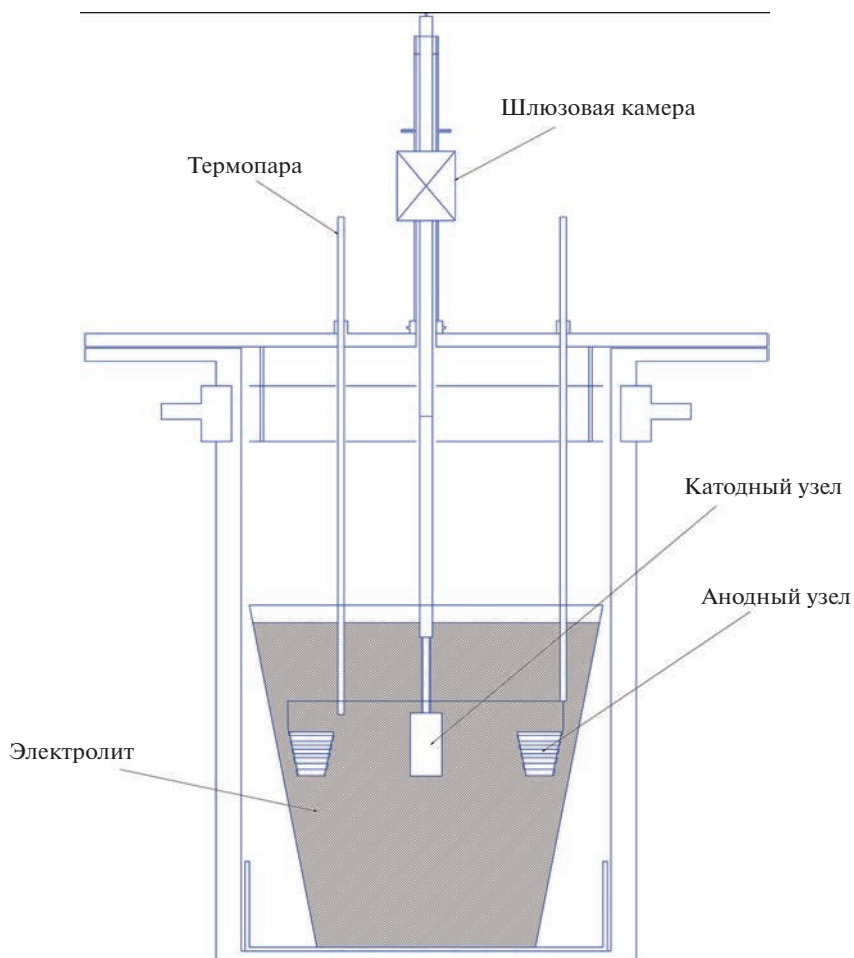


Рис. 2. Конструкция электролизера для рафинирования урановых сплавов.

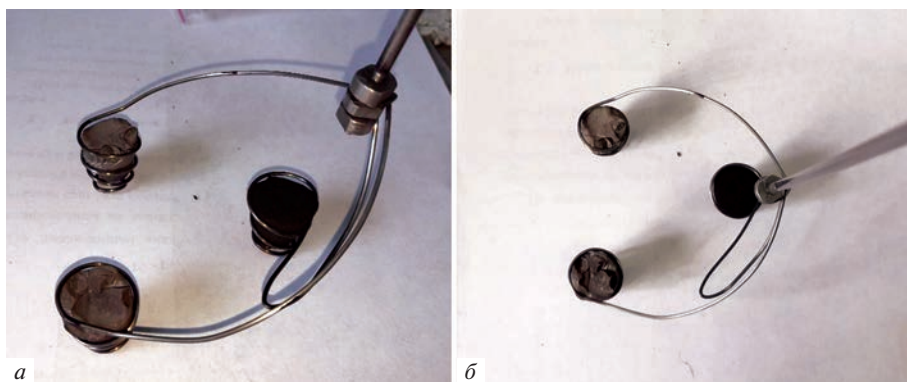


Рис. 3. Молибденовая корзина с загруженными образцами: а – вид сбоку, б – вид сверху.



Рис. 4. Внешний вид катодной сборки (катод — слева).



Рис. 5. Внешний вид отмытого катодного урана, направляемого в инертный бокс.

Обработку катодного осадка производили следующим образом. Катод с осадком опускали в раствор 1 М азотной кислоты (ХЧ, ГОСТ 4461-77) на непродолжительное время — 5–10 мин. По окончании растворения электролита с поверхности катода, катодный осадок количественно отделяли механически с помощью гребка, изготовленного из никелевой полосы марки НП1 (99.9%). Затем операцию повторяли до полного удаления осадка с катода. Далее осадок отмывали в растворе 1 М азотной кислоты до получения прозрачного раствора. Затем осадок промывали дистиллированной водой, а контрольную промывку производили в этиловом спирте (95% раствор). По окончании отмывки спирт декантировали, а осадок урана помещали в пакет из полиэтилена (рис. 5) и перемещали на сушку в шлюзовую камеру инертного бокса MBraun Unilab, где выдерживали осадок под вакуумом не менее 2 часов.

Таблица 1. Загрузка U–Pd сплава с содержанием Pd в общей массе анода 1.58 мас. %

Номер образца	Масса сплава, г	Pd, мас. %	U _{мет} , г	Pd _{мет} , г
1	50.52	1.59	49.72	0.80
2	46.68	1.62	45.92	0.76
3	66.18	1.54	65.16	1.02

По окончании сушки шлюзовую камеру наполняли высокочистым аргонem (99.998%), открывали шлюз и осадок перемещали на хранение в инертный бокс MBraun Unilab, в котором содержание примесей кислорода и влаги находилось на уровне ниже 10 ppm. Хранение и дальнейшее обращение с катодными осадками урана, производили только при постоянной контролируемой инертной атмосфере.

После извлечения электрода с осадком шлюз электролизера использовали для установки специального узла для отбора пробы электролита и определения содержания компонентов в расплаве.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрорафинирование сплавов урана с благородными металлами (сплав уран–палладий)

Были изготовлены аноды различной массы (табл. 1) из U–Pd сплавов. Здесь и далее в скобках указано среднее содержание палладия в общей анодной массе экспериментов.

Фотографии полученных катодных осадков приведены на рис. 6, а параметры проведения процессов вместе с основными характеристиками электролиза сведены в табл. 2.



Рис. 6. Фотографии катодных осадков, полученных в ходе электрорафинирования U–Pd сплава с содержанием Pd в общей массе анода 1.58 мас. % при различных начальных катодных плотностях тока: а – 0.1; б – 0.2; в – 0.4 А/см².

Таблица 2. Результаты опытов по электрорафинированию U–Pd сплава с содержанием Pd в общей массе анода 1.58 мас. % при варьировании катодной плотности тока (удельное количество электричества $1 \text{ A} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$)

Номер опыта	Начальная плотность тока, $\text{A}/\text{см}^2$	Захват электролита катодом, мас. %	Выход по току, %
1	0.1	24.5	92.0
2	0.2	24.8	93.3
3	0.4	36.6	75.1

Таблица 3. Результаты химического анализа содержания основных примесей электрорафинированного продукта, полученного из U–Pd сплава с содержанием Pd в общей массе анода 1.58 мас. % при концентрации UCl_3 в электролите 10.1 мас. %, температуре процесса 550°C , начальной катодной плотности $0.2 \text{ A}/\text{см}^2$, а также удельном количестве пропущенного электричества $1.0 \text{ A} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$

Элемент	Содержание, мас. %
Pd	$5.0 \cdot 10^{-5}$
Mo	$5.0 \cdot 10^{-4}$
Li	<0.001

Химический анализ катодного осадка (табл. 3) и электролита после серии опытов (табл. 4) показал высокую чистоту полученного катодного урана, а также отсутствие процесса растворения палладия.

Полученные анодные шламы были подвергнуты гидрометаллургической обработке и направлены на рентгенофазовый анализ.

Выполненный химический анализ показал присутствие палладия в виде металла и интерметаллида Pd_3U . Также в шламе присутствует 0.425 мас. % металлического молибдена и металлический уран. Наличие урана в шламе связано с двумя факторами: не растворением интерметаллида Pd_3U , который присутствует в сплаве (анодном материале) и осыпается механически из корзины, а также осыпанием катодного металла в экспериментах с относительно высокой плотностью тока.

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

Таблица 4. Содержание примесей в электролите после проведения экспериментов электрорафинирования U–Pd сплава с содержанием Pd в общей массе анода 1.58 мас. %

Элемент	Содержание, мас. %
Na	0.11
Br	$2.2 \cdot 10^{-2}$
Rb	$2.0 \cdot 10^{-3}$
Cs	$1.0 \cdot 10^{-3}$
Ba	$8.0 \cdot 10^{-4}$
La	$1.2 \cdot 10^{-4}$
Nd	$3.3 \cdot 10^{-4}$
Pd	—
Mo	—

Таблица 5. Загрузка U–Pd–Nd сплава с содержанием Pd 1.7 мас. % и Nd 6.6 мас. % в общей массе анода в анодный узел перед рафинированием

Номер образца	Масса сплава, г	Pd, мас. %	Nd, мас. %	U _{мет} , г	Pd _{мет} , г	Nd _{мет} , г
1	62.11	1.58	5.64	57.63	0.98	3.50
2	53.93	1.84	6.49	49.44	0.99	3.50
3	52.48	1.79	6.54	48.11	0.94	3.43

Начальная катодная плотность позволившая достичь высоких показателей выхода по току, при этом минимальные показатели по захвату электролита составила 0.2 А/см^2 .

*Электрорафинирование урановых сплавов,
содержащих благородные металлы и неодим (уран–БМ–РЗЭ сплавов)*

Были изготовлены аноды различной массы (табл. 5) из U–Pd–Nd сплавов. Здесь и далее в скобках указано среднее содержание палладия в общей анодной массе экспериментов.

Фотографии полученных катодных осадков показаны на рис. 7, а параметры проведения процессов вместе с основными характеристиками электролиза сведены в таблицу 6.

Химический анализ катодного осадка (табл. 3) и электролита после серии опытов (табл. 4) показал высокую чистоту полученного катодного урана, а также отсутствия процессов растворения палладия.

По окончании экспериментов из установки был извлечен анодный узел, в котором, как и ожидалось, не осталось анодной массы (рис. 8). Цилиндры из сплава U–Pd–Nd находились в молибденовой спирали, что позволяло осыпаться анодным шламам в процессе проведения экспериментов на дно тигля.

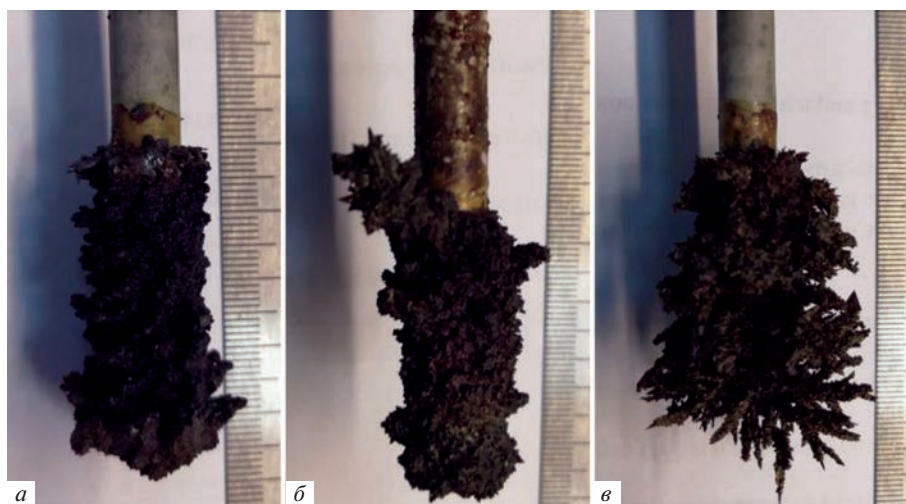


Рис. 7. Катодные осадки, полученные в ходе электрорафинирования U–Pd–Nd сплава с содержанием Pd 1.7 мас. % и Nd 6.6 мас. % в общей массе анода при различных начальных катодных плотностях тока: а – 0.1 ; б – 0.2 ; в – 0.4 А/см^2 .

Таблица 6. Результаты опытов по электрорафинированию сплава U–Pd–Nd сплава с содержанием Pd 1.7 мас. % и Nd 6.6 мас. % в общей массе анода при варьировании начальной катодной плотности тока (удельное количество электричества $1.0 \text{ A} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$)

Номер опыта	Начальная плотность тока, $\text{A}/\text{см}^2$	Захват электролита катодом, мас. %	Выход по току, %
1	0.1	33.9	78.8
2	0.2	18.4	96.3
3	0.4	41.0	68.1

Таблица 7. Результаты химического анализа продукта, полученного в ходе электрорафинирования сплава U–Pd–Nd сплава с содержанием Pd 1.7 мас. % и Nd 6.6 мас. % в общей массе анода

Характеристики	Pd, мас. %	Nd, мас. %	Mo, мас. %
$0.1 \text{ A}/\text{см}^2$	<0.001	0.001	<0.001
$0.2 \text{ A}/\text{см}^2$	<0.001	0.004	<0.001
$0.4 \text{ A}/\text{см}^2$	<0.001	0.005	<0.001

В боксе была отделена донная шламовая часть электролита. Ее растворяли в 1 М азотной кислоте (HNO_3 , х. ч., ГОСТ 4461–77). Полученный таким образом осадок (анодные шламы) в виде порошка черного цвета в дальнейшем промывали в 95% этиловом спирте (ГОСТ 5962–2013). Выполненный рентгенофазовый анализ анодных шламов показал присутствие в шламе палладия в виде металла и интерметаллида Pd_3U , металлического урана, металлического неодима, металлического молибдена. Распределение масс компонентов (табл. 9) показало, что весь палладий в виде металла и интерметаллида Pd_3U оказался в анодном шламе.

Основываясь на данных рентгенофазового анализа, предположили, что наличие урана в шламе может быть связано с двумя факторами:

- осыпание катодного осадка на дно корзины;
- осыпание нерастворимого интерметаллида U_3Pd [19];
- осыпание урана с анода в следствии механического захвата при осыпании интерметаллида.

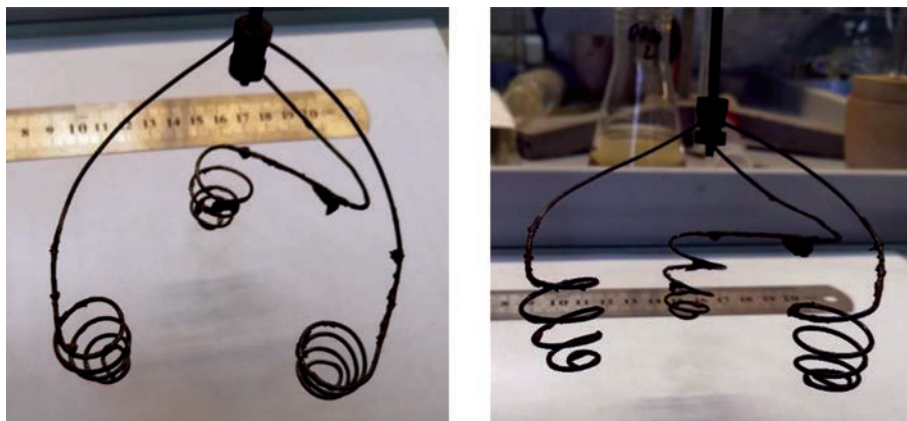


Рис. 8. Вид анодного узла после цикла электрорафинирования.

Таблица 8. Содержание примесей в электролите после электрорафинирования U–Pd–Nd сплава с содержанием Pd 1.7 мас. % и Nd 6.6 мас. % в общей массе анода

Элемент	Содержание, мас. %
Nd	0.43
Pd	<0.001
Mo	<0.001

Таблица 9. Материальный баланс компонентов уранового сплава в процессе электрорафинирования

Элемент	Анодная масса, г	Катодная масса, г	Электролит, г	Анодный шлам, г
Pd	2.91	—	—	2.91
Nd	7.49	0.08	4.11	3.30

Основная масса металлического неодима, введенного в анодный материал, распределялась между электролитом и шламом. Очевидно, что осыпание интерметаллида происходит с захватом не только металлического урана, но и неодима. Вследствие чего часть неодима осыпается на дно ванны вместе с интерметаллидами уран–палладий, а также ураном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышение начальной катодной плотности тока приводит к смене морфологии катодного осадка. Осадок приобретает игольчатую форму, что, с одной стороны, существенно облегчает его съем с катода, но, с другой стороны, увеличивает захват электролита до 40%. Ограничения при использовании режимов повышенной плотности тока связаны с ростом игл осадка по направлению силовых линий, что приводит к замыканию катода и анода ванны и соответствующему снижению выхода по току.

Из представленных данных видно, что полученные катодные осадки свободны от примесей палладия и молибдена. 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 0.005 мас. %, что соответствует коэффициентам очистки при выбранных параметрах электрорафинирования свыше 1000. Данные значения соответствуют требованиям, предъявляемым к очистке от редкоземельных продуктов деления на этапе электрорафинирования продукта предыдущей операции модуля переработки опытно-демонстрационного энергетического комплекса на площадке Сибирского химического комбината.

Таким образом показано, что при электрорафинировании U–Pd–Nd сплава в электролите 3LiCl–2KCl–UCl₃ (10.1 мас. % UCl₃) при 550°C, а также при 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 превышающем 90%, и достижении требуемых коэффициентов очистки для данной стадии на МП ОДЭК СХК.

Работа была выполнена при финансовой поддержке АО “Прорыв”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nawada H.P., Fukuda K. Role of pyro-chemical processes in advanced fuel cycles // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2005. **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. **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 // *J. Electrochemical Society*. 1982. **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 // *J. Electrochemical Society*. 1956. **103**. № 9. P. 521–528.
7. 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 // *Electrochimica Acta*. 1961. **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. **8**. № 5. P. 323–332.
9. Chauvin G., Coriou H., Jabot P., Laroche A. Production d'uranium de haute purete par electrorefinage en bains de sels fondus // *J. Nuclear Materials*. 1964. **11**. № 2. P. 183–192.
10. 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. **44**. P. 3142.
11. Lee J.H., Kang Y.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. **162**.
12. 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. **98**. № 10. P. 443–451.
13. Tomczuk Z., Ackerman J.P., Wolson R.D., Miller W.E. Uranium transport to solid electrodes in pyrochemical reprocessing of nuclear fuel // *J. Electrochemical Society*. 1992. **139**. № 12. P. 3523–3528.
14. Willit J.L., Miller W.E., Battles J.E. Electrorefining of uranium and plutonium — A literature review // *J. Nuclear Materials*. 1992. **195**. № 3. P. 229–249.
15. 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 // *J. Nuclear Science and Technology*. 2009. **46**. № 2. P. 175–183.
16. Kitawaki S., Shinozaki T., Fukushima M., Usami T., Yahagi N., Kurata M. Recovery of U–Pu alloy from MOX using a pyroprocess series // *J. Nuclear Materials*. 2007. **162**. № 2. P. 118–123.
17. 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 // *J. Nuclear Materials*. 2019. **520**. P. 245–251.
18. Maltsev D.S., Volkovich V.A., Vasin D.B., Vladykin E.N. An electrochemical study of uranium behaviour in LiCl–KCl–CsCl eutectic melt // *J. Nuclear Materials*. 2015. **467**. P. 956–963.
19. Кесикопулос В.А., Потапов А.М., Дедюхин А.Е., Зайков Ю.П., Изготовление интерметаллида UPd₃ и исследование его термодинамических характеристик // Сб. тр. семинара “Электрохимия в распределенной и атомной энергетике”. Нальчик. 2022. С. 224–226.

ELECTROREFINING OF URANIUM ALLOYS CONTAINING PALLADIUM AND NEODYMIUM IN 3LiCl–2KCl–UCl₃ MELTS

D. I. Nikitin¹, I. B. Polovov¹, O. I. Rebrin¹

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The technology of pyrochemical processing of mixed nitride uranium-plutonium spent fuel, realizable at the experimental and demonstration energy complex of the site of the Siberian Chemical Plant, includes several operations with the ultimate goal of isolating the target fission products. It's planned to use the electrofining of the products of the previous stage, metallized spent nuclear fuel, as the penultimate stage of processing. It's necessary to determine the processes and technological modes of electrolytic refining of alloys modeling the product of this stage of the processing module to implement electrolytic refining. This paper presents the results of electrofining of model alloys (simulating the raw materials of the stage

of electrofining processing) on an enlarged laboratory electrolyzer. The initial parameters of uranium refining processes in melts based on $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ were determined earlier. The basic parameters of refining were the use of electrolyte $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 wt % UCl_3) and conducting experiments at 550°C . Uranium alloys containing palladium and neodymium were prepared by direct fusion of uranium metal, PdAP-1 grade palladium metal powders and neodymium metal (99.99%) in a medium of high-purity argon (99.998%). The data obtained showed that at a temperature of 550°C , cathode precipitates are typical dendritic forms of alpha-uranium in rhombic syngony with a tendency to needle formation with an increase in cathode current density. An increase in the company time and cathode current density leads to a decrease in the current output due to short-circuiting of the electrodes with cathode sediment needles or metal shedding from the cathode. The modes of the cathode process have been experimentally refined as a result of electrofining. When electrofining alloys U-Pd(1.59 wt %), U-Pd(1.62 wt %), U-Pd(1.54 wt %), U-Pd(1.58 wt %)-Nd(5.64 wt %), U-Pd(1.84 wt %)-Nd(6.49 wt %), U-Pd(1.79 wt %)-Nd(6.54 wt %), uranium cathode precipitates were obtained, which were subjected to chemical analysis, which showed the high purity of the resulting metallic uranium, as well as the absence of metallic palladium and molybdenum in it. The palladium purification coefficient exceeds 5000, the neodymium purification coefficient exceeds 1000, which meets the requirements for purification from fission products at this stage of pyrochemical processing of spent fuel. Palladium accumulates in anode slime, while the bulk of neodymium passes into the molten electrolyte.

Keywords: electrofining, anodic dissolution, cathodic current density, uranium alloys, galvanostatic dissolution, spent fuel processing

REFERENCES

1. Nawada H.P., Fukuda K. Role of pyro-chemical processes in advanced fuel cycles // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2005. **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. **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 // *J. Electrochemical Society*. 1982. **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 // *J. Electrochemical Society*. 1956. **103**. № 9. P. 521–528.
7. 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 // *Electrochimica Acta*. 1961. **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. **8**. № 5. P. 323–332.
9. Chauvin G., Coriou H., Jabot P., Laroche A. Production d'uranium de haute purete par electroaffinage en bains de sels fondus // *J. Nuclear Materials*. 1964. **11**. № 2. P. 183–192.
10. 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. **44**. P. 3142.
11. Lee J.H., Kang Y.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. **162**.
12. Nikitin D.I., Zolotarev D.A., Mukhametdyanov A.D., Volkovich V.A., Polovov I.B. Uranium electro refining in $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ based melts // *ECS Transactions*. 2020. **98**. № 10. P. 443–451.
13. Tomczuk Z., Ackerman J.P., Wolson R.D., Miller W.E. Uranium transport to solid electrodes in pyrochemical reprocessing of nuclear fuel // *J. Electrochemical Society*. 1992. **139**. № 12. P. 3523–3528.

14. Willit J.L., Miller W.E., Battles J.E. Electrorefining of uranium and plutonium – A literature review // J. Nuclear Materials. 1992. **195**. № 3. P. 229–249.
15. Kurata 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 // J. Nuclear Science and Technology. 2009. **46**. № 2. P. 175–183.
16. Kitawaki S., Shinozaki T., Fukushima M., Usami T., Yahagi N., Kurata M. Recovery of U–Pu alloy from MOX using a pyroprocess series // J. Nuclear Materials. 2007. **162**. № 2. P. 118–123.
17. 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 // J. Nuclear Materials. 2019. **520**. P. 245–251.
18. Maltsev D.S., Volkovich V.A., Vasin D.B., Vladykin E.N. An electrochemical study of uranium behaviour in LiCl–KCl–CsCl eutectic melt // J. Nuclear Materials. 2015. **467**. P. 956–963.
19. Kesikopulos V.A., Potapov A.M., Dedyukhin A.Ye., Zaykov Yu.P. Izgotovleniye intermetallida UPd_3 i issledovaniye yego termodinamicheskikh kharakteristik [Fabrication of UPd_3 intermetallic compound and study of its thermodynamic characteristics] // Sb. tr. seminar “Elektrokhimiya v raspredelennoy i atomnoy energetike”. Nal’chik. 2022. P. 224–226. [In Russian].