

ВЛИЯНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ УРАНА

П.Н. Мушников^{1,2*}, А.С. Суродин², Е.В. Яковлева²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: p.mushnikov@ihte.uran.ru

Пироэлектрохимическая переработка облученного ядерного топлива (ОЯТ) является одним из наиболее перспективных методов разделения делящегося материала и продуктов деления. Основными ценными компонентами ОЯТ является уран и плутоний, а большую часть продуктов деления составляют РЗМ. В настоящее время рассматриваются различные материалы для катода как активного, так и инертного. В частности проектное направление «Прорыв» предполагает использование жидкого кадмиевого катода.

Для исследования кинетики электроосаждения урана нами были выбраны два жидкометаллических активных катода: кадмий и сплав кадмия с галлием. Электролиз проводили в расплаве (LiCl-KCl)эвт + 4 мас. % UCl_3 + 4 мас. % CeCl_3 + 4 мас. % NdCl_3 при температуре 520 °С. Хлориды лития и калия марки хч предварительно переплавлялись и очищались методом направленной перекристаллизации, хлорид урана получали хлорированием металла в расплаве (LiCl-KCl)эвт хлором, а хлориды РЗМ готовили из оксидов хлорированием в токе четыреххлористого углерода. Кадмий и его сплав плавил в пробирках из кварцевого стекла и, непосредственно перед экспериментом, механически очищались от поверхностных окислов. Все операции проводили в герметичном перчаточном боксе с аргонной атмосферой. Содержание влаги и кислорода поддерживалось на уровне 0.1 и 1 ppm соответственно.

Электролиз проводили в тиглях из оксида бериллия. Катодный сплав массой около 100 г помещался на дно тигля. Площадь катода варьировалась в пределах 11-13 см². Токоподводом служила молибденовая проволока диаметром 1 мм, кторая экранировалась от расплава алуноводой соломкой. Анодом служил металлический уран, ктотрый подвешивался на молибденовой проволоке. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, кторая опускалась в солевой расплав в кварцевом чехле.

Все измерения выполняли на потенциостате-гальваностате Biologic SP-240.

После эксперимента катодный материал и проба солевого плава растворяли и поределляли концентрацию урана и лантаноидов с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой «Optima 4300 DV».

На рисунке 1 представлены зависимости потенциала катода от плотности тока для различных катодных материалов. Для кадмиевого катода приведены

две зависимости: с перемешиванием и без перемешивания жидкого электрода. При использовании сплава кадмия с галлием перемешивание не влияло на процесс электролиза.

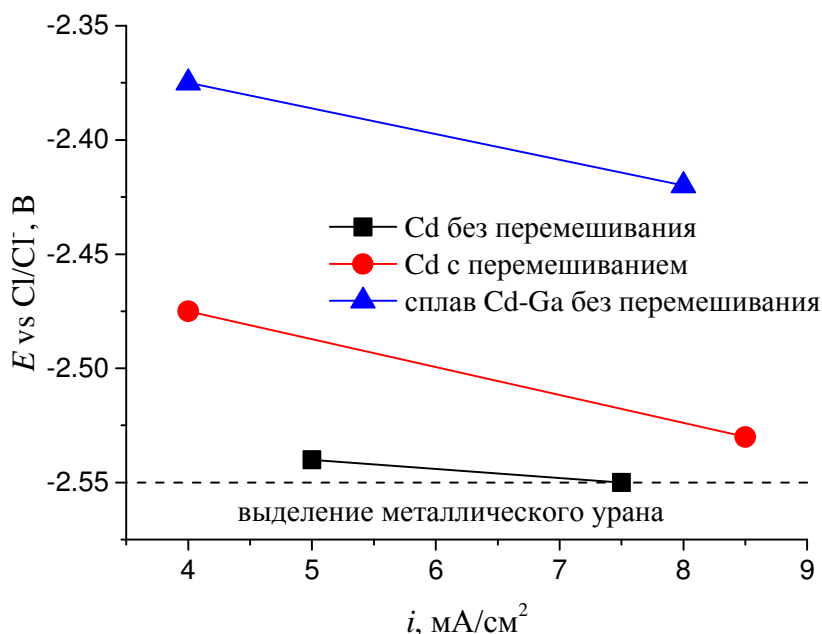


Рисунок 1. Зависимость потенциала катода от плотности тока.

Предельный ток электролиза урана на жидком кадмии ограничен скоростью растворения осажденного урана в жидком электроде. Без внешнего перемешивания напряжение на электролизере уже при плотности тока 5 мА см² составляет менее 10 мВ. При последующем повышении плотности тока происходит образование твердой корки урана на поверхности жидкого катода. Очевидно, что без перемешивания катодного кадмия невозможно реализовать приемлемые плотности тока без образования твердой корки урана на поверхности электрода. Кроме того, с накоплением урана в кадмии снижается предельный ток электролиза. Перемешивание позволяет повысить предельный ток электролиза в 25 раз.

Добавка галлия в кадмий позволяет вести процесс электроосаждения со значительно более высокими плотностями тока. На рисунке 2 представлена зависимость потенциала катода под током (плотность тока 5 мА/см²) и без тока в зависимости концентрации выделившегося урана. Как видно из рисунка, процесс электроосаждения идет при более положительных потенциалах вплоть до образования сплава с составом UGa₃. Когда весь галлий связан с ураном потенциал катода резко снижается. Далее электрод ведет себя аналогично чистому кадмию. Последующее добавление галлия в расплав позволяет продолжить выделение урана на жидком катоде с высокими плотностями тока без образования твердой корки урана.

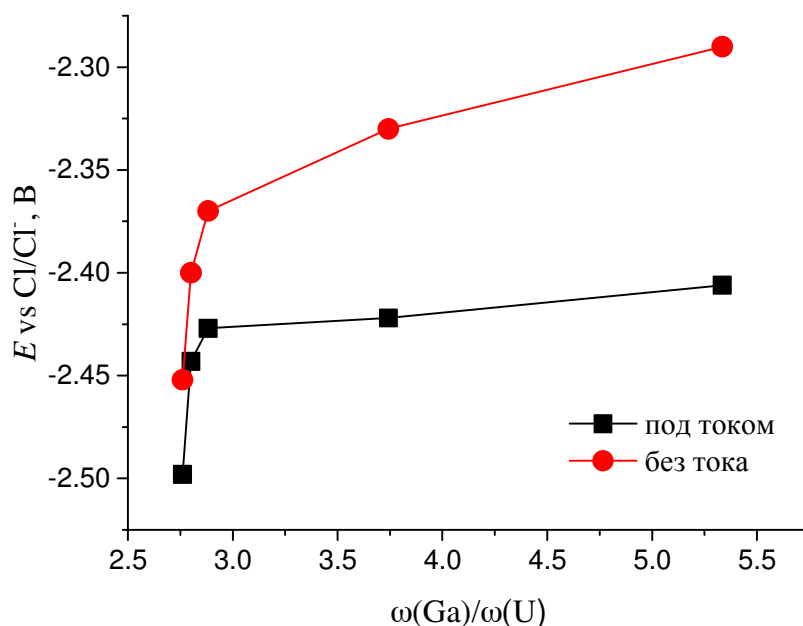


Рисунок 2. Зависимость потенциала катода от соотношения мольных долей галлия и урана.

Выбор катодного материала влияет и на коэффициенты разделения делящегося материала и продуктов деления, т.е. относительное изменение отношения концентраций компонентов в исходном продукте – солевом расплаве, и в конечном продукте, который можно рассчитать по формуле:

$$K = \frac{\nu_{Ln(III)}\nu_U}{\nu_{U(III)}\nu_{Ln}}$$

где ν_U, ν_{Ln} – мольные доли урана и лантаноида в сплаве;

$\nu_{U(III)}, \nu_{Ln(III)}$ – мольные доли урана и лантаноида в электролите.

Полученные коэффициенты разделения для данных условий электролиза приведены в таблице.

Таблица. Коэффициенты разделения.

Пары	Cd	Cd-Ga
U/Ce	43	72
U/Nd	44	55

Добавка в кадмий галлия, за счет снижения активности урана в сплаве, позволяет добиться не только увеличения производительности электролизера, но и повысить коэффициенты разделения делящегося материала и продуктов деления.