

На правах рукописи



Заварзин Семен Витальевич

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И ПЛУТОНИЯ С
БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ДЛЯ ЗАДАЧ ПЕРЕРАБОТКИ
ОБЛУЧЕННОГО НИТРИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

Специальность: 02.00.14 – радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2019

Работа выполнена в лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии отделения «Химические технологии замкнутого ядерного топливного цикла» Акционерного общества «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ»)

Научный руководитель:

Масленников Александр Глебович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институт физической химии и электрохимии имени
А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Ананьев Алексей Владиленович

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Акционерного общества Высокотехнологический научно-
исследовательский институт неорганических материалов
имени академика А. А. Бочвара (АО «ВНИИИМ»)

Официальные оппоненты:

Смирнов Игорь Валентинович

доктор химических наук, ученый секретарь Акционерного
общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

Петров Владимир Геннадиевич

кандидат химических наук, доцент, заведующий
лабораторией дозиметрии и радиоактивности окружающей
среды, кафедра радиохимии, химический факультет
Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова (МГУ)

Ведущая организация:

**Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук
(ИВТЭ УрО РАН)**

Защита состоится «11» апреля 2019 года в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 002.109.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН по адресу 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19 и на сайте института в разделе диссертации: http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2019/Кандидатские/Заварзин/Диссертация_Заварзин_СВ.pdf. Полный текст диссертации размещен в объявлении о защите на сайте ВАК РФ <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 002.109.01
кандидат химических наук

Захарченко Е.А.

Актуальность работы

В Российской Федерации реализовывалась программа «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года» по ускоренному развитию атомной энергетики, ориентированной на замкнутый ядерный топливный цикл на базе реакторов на быстрых нейтронах с нитридным смешанным уран-плутониевым топливом. Программа предполагает разработку и создание БР (список сокращений см. стр. 25) естественной безопасности со свинцовым теплоносителем и пристанционный модуль переработки, включающего линии фабрикации/рефабрикации топлива и обращения с ОЯТ и РАО, что требует разработки технологий, отвечающих современным требованиям.

Целью проводимых по данной программе НИОКР, в частности, являются создание технологий переработки нитридного ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах, испытание отдельных узлов промышленного оборудования, экспериментальное подтверждение технологических и конструкторских разработок оборудования гидromеталлургического передела МП ОДЭК и определение возможности использования пирохимических технологий в промышленном энергокомплексе.

Мировой опыт показал, что замыкание ЯТЦ возможно при переходе на «быструю» энергетику с использованием смешанных видов топлива. В рамках данной задачи наиболее перспективным представляется использование плотных видов топлива, к которым, в частности, относится СНУП, перерабатывать которые после облучения предполагается по пироэлектрохимической технологии, основанной на электрорафинировании делящихся материалов в солевом расплаве. Вследствие накопления за долгое время большой базы знаний, вкуче с материальной базой, не меньшее внимание уделяется более традиционным гидromеталлургическим методам переработки, основанным на пурекс-процессе.

Среди продуктов деления, образующихся при выгорании нитридного топлива и вносящих существенный вклад в общую радиоактивность и остаточное тепловыделение ОЯТ, особое место занимают благородные металлы рутений, родий и палладий. Данные металлы способны образовывать с ураном и плутонием интерметаллические соединения (ИМС), обладающие устойчивостью, сопоставимой с устойчивостью нитридов данных актинидов. Предполагается, что именно ИМС с ураном и плутонием являются основной формой нахождения БМ в отработавшем топливе. Это приводит к тому, что, например, в процессе электрорафинирования СНУП ОЯТ часть делящегося материала может удерживаться в анодном шламе.

Для разработки эффективных методов количественного извлечения урана и плутония в ходе переработки отработавшего нитридного топлива методами пироэлектрохимии или гидрометаллургии немаловажной является информация о поведении ИМС актинидов с благородными металлами в жидкосолевых системах и растворах азотной кислоты, что обеспечивает актуальность настоящей работы.

Цель работы

Создание научных основ для разработки технологии переработки облученного нитридного ядерного топлива.

Задача: Изучение физико-химических свойств интерметаллических соединений URu₃, URh₃, UPd₃ и PuPd₃ в расплавленной смеси 3LiCl – 2KCl и азотнокислых растворах электрохимическими методами.

Для решения поставленной цели необходимо:

1) Синтезировать и охарактеризовать ИМС урана и плутония с БМ. Изготовить электроды для электрохимических измерений;

2) Исследовать электрохимические свойства PuPd₃ в расплавленной смеси 3LiCl – 2KCl;

3) Исследовать электрохимические свойства URu₃, URh₃ и UPd₃ в растворах HNO₃.
Определить условия, при которых возможно извлечение урана из сплавов.

Научная новизна

Впервые получены экспериментальные данные об электрохимических свойствах PuPd₃ в расплавленной смеси 3LiCl – 2KCl. С помощью метода циклической вольтамперометрии определены потенциалы пиков анодного тока и область полного анодного растворения сплава. Установлено влияние температуры на процессы анодного окисления. Проведено исследование свойств PuPd₃ методом гальваностатического электролиза при 450°С и плотностях тока 15,7 и 35,3 мА/см², установлены параметры выщелачивания плутония из сплава и полного растворения ИМС.

Впервые получены данные об электрохимических свойствах UPd₃, URh₃ и URu₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃. С помощью метода линейной вольтамперометрии (ЛВ) были получены кривые анодного окисления для соединений UPd₃, URh₃ и URu₃. С помощью уравнения Тафеля вычислены электрохимические характеристики интерметаллидов в азотнокислых растворах: потенциал нулевого тока $E(i=0)$, плотность тока обмена i_0 , угол наклона анодной ветви «тафелевой» кривой b_a . Экспериментально проверена эффективность предложенных методов извлечения ЯМ из ИМС.

Практическая значимость

Представленные в данной работе исследования являлись частью НИОКР, проводимых в рамках проектного направления «Прорыв», посвященных разработке замкнутого ядерного топливного цикла для реакторов 4 поколения, работающих на основе перспективного смешанного нитридного уран-плутониевого топлива. Результаты исследований вошли в отчеты по договорам № 44-12 от 13.06.2012 г. и № 128/2013 от 07.10.2013 г. между ФГБУН ИФХЭ РАН и АО ГНЦ НИИАР и по государственному контракту № Н.4х.44.9Б.16.1097 от 28.09.2016 г. Основные практические результаты включали в себя следующее:

1. Апробированы методики синтеза образцов интерметаллических соединений $PuPd_3$, UPd_3 , URh_3 и URu_3 . Разработаны методики изготовления электродов из ИМС для проведения электрохимических измерений;
2. Обоснована возможность уноса части ЯМ, например, в виде нерастворимых остатков в гидрометаллургических или гибридных методах переработки СНУП ОЯТ;
3. Разработаны рекомендации по извлечению ЯМ из ИМС в солевой эвтектике и азотнокислых растворах.

Основные положения, выносимые на защиту

- результаты синтеза ИМС $PuPd_3$, UPd_3 , URh_3 и URu_3 , оценка апробированных методик с точки зрения качества получаемого продукта и возможности изготовления электродов для электрохимических измерений;
- результаты исследования электрохимического поведения $PuPd_3$ в расплавленной смеси $3LiCl - 2KCl$, полученные автором потенциалы анодного окисления входящих в состав сплава фаз с различным обогащением по плутонию;
- материальный баланс анодного растворения $PuPd_3$ в расплаве $3LiCl - 2KCl$;
- полученные автором коррозионные характеристики соединений UMe_3 ($Me=Ru, Rh, Pd$) в растворах HNO_3 ;
- результаты определения условий, обеспечивающих растворение соединений типа UMe_3 ($Me=Ru, Rh, Pd$).

Апробация работы и публикации:

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, тезисы 12 докладов на конференциях. Все статьи опубликованы в журналах, входящих в список ВАК.

Результаты работы были представлены в виде устных докладов на 11 конференциях: Седьмая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2012» (Москва, 2012), Международный молодежный научный форум

«Ломоносов-2013» (Москва, 2013), Восьмая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2013» (Москва, 2013), 17-ая радиохимическая конференция «Radchem 2014» (Чехия, 2014), VI Российская молодежная школа по радиохимии и радиохимическим технологиям (Озерск, 2014), 13-ая международная конференция «Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation» (Корея, 2014), Девятая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2014» (Москва, 2014), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2015» (Москва, 2015), Конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли (Москва, 26-27 мая 2015), Одиннадцатая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2016» (Москва, 2016), Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017).

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 152 страницах печатного текста и состоит из введения, литературного обзора, главы, посвященной методикам экспериментов; трех глав, в которых изложены основные результаты с их обсуждением, и выводов. Список цитируемой литературы насчитывает 115 наименований. Работа содержит 17 таблиц и 49 рисунков.

Основное содержание работы

Глава 1. Обзор литературы

Приведен обзор основных видов топлива для реакторов на быстрых нейтронах, описаны перспективы использования топлива на основе смешанного нитрида урана и плутония. Описано накопление и химическое состояние благородных металлов в отработавшем ядерном топливе. Рассмотрены основные методы и подходы к переработке отработавшего нитридного топлива. Описаны основные физические и химические свойства интерметаллических соединений актинидов с благородными металлами, а также элементов, входящих в их состав. Приведено описание основных методов синтеза исследуемых интерметаллидов.

Глава 2. Методическая часть

Описаны материалы и реагенты, способы их подготовки к работе, методики проведения экспериментов, аналитического контроля исследованных процессов.

Глава 3. Синтез и изучение химического и фазового состава ИМС актинидов с благородными металлами, полученных разными методами

В главе подробно описываются методы синтеза интерметаллических соединений и физико-химический анализ полученных образцов.

Синтез ИМС PuPd_3 проводился методом индукционной плавки. Навески металлических Pu и Pd , взятые в мольном соотношении элементов 1:3, компактировали прессованием и плавил в тигле из оксида магния в индукционной печи. Плавление шихты происходило в течение 1-2 секунд в вакууме при остаточном давлении Ar менее $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Температуру садки определяли при помощи оптического пирометра. За ходом реакции наблюдали через окна аппарата-плавителя. Опытным путём было установлено, что фрагменты полученного ИМС разогреваются индукционными токами до температуры менее $600\text{-}650^\circ\text{C}$ (при дневном свете отсутствовало свечение плава). Поэтому было принято решение об использовании косвенного радиационного нагрева фрагментов полученных ИМС. В качестве источника теплового излучения использовали отрезок трубки из тантала диаметром 20 мм, высотой 30 мм и толщиной стенки 1 мм. Этот отрезок размещали в сборке между тиглем и кварцевым изолятором. Тигель с фрагментами ИМС помещали внутрь сборки и нагревали ее при максимальной для данной садки мощности – 3,8 кВт, через 2 мин после начала нагрева фрагменты расплавились. В результате плавки был получен слиток массой 3,4 г, диаметром около 9 мм. Часть ИМС, которую удалось отделить от поверхности тигля после выплавки слитка (около 900 мг), в дальнейшем использовали для приготовления образцов для рентгенофазового анализа (РФА). Электрод для электрохимических исследований изготавливали путем погружения проволоки из Ta в расплавленный PuPd_3 с последующим быстрым охлаждением образца. Приготовленный электрод имел форму, близкую к сферической, с диаметром 6 мм.

Синтез ИМС UMe_3 ($\text{Me}=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$) проводили методом электродуговой плавки в дуговой печи на медном охлаждаемом поде с нерасходуемым вольфрамовым электродом. После загрузки навесок урана и БМ и откачки системы до остаточного давления Ar $(5\text{-}6) \times 10^{-5}$ Па печь 3 раза промывали аргоном. Плавку проводили в атмосфере высокочистого аргона.

Расчетное количество порошкообразного Ru и Rh прессовали без добавления в таблетку связующих добавок. С целью компактирования и доочистки навески урановой стружки и металлических БМ подвергали предварительному рафинированию в электродуговой печи. Переплавку проводили до приобретения слитками металлического блеска без значительных следов побежалости. После этого образующиеся слитки сплавляли вместе. Сплав переплавляли в печи от 6 до 10 раз для обеспечения более полного протекания реакции и получения лучшей однородности состава. После окончания синтеза образцы помещали на специальный под для придания образцам ИМС цилиндрической формы, пригодной для проведения электрохимических измерений. В

результате дуговой плавки были получены образцы ИМС массой до 7 г, в виде цилиндров длиной 8 – 10 мм и диаметром – 8 мм.

Полученные образцы ИМС исследовали методами РФА и СЭМ. Данные РФА сплава Pu-Pd показали, что в полученном образце основной фазой является PuPd_3 . На дифрактограмме также имелись пики примесных фаз, идентифицировать которые не удалось. Сами пики PuPd_3 имели слабо выраженный характер, что свидетельствовало о том, что размер кристаллитов в образце не превышал 10 мкм. Данные СЭМ показали наличие в составе сплава трех фаз. Основная фаза имела мольное соотношение Pu:Pd примерно 1:4,2. Регулярные кристаллиты, размер которых не превышал 40-60 мкм, имели повышенное содержание Pu и характеризовались мольным соотношением Pu:Pd = 1:2,23. Последняя фаза располагалась на границе включений и, по всей видимости, представляла собой металлический Pd, не успевший вступить в реакцию.

Данные РФА сплавов урана с БМ показали, что структура соединения соответствовала целевому интерметаллиду UMe_3 (Me = Ru,Rh,Pd). В случае URu_3 и UPd_3 на дифрактограммах также наблюдалось наличие примесных пиков. Идентифицировать соответствующие им соединения по базе данных COD не удалось. Данные СЭМ показали, что в целом образцы ИМС имели гомогенную структуру. Данные РСМА показали, что состав основной фазы в каждом образце был примерно одинаков: 24 – 25 ат. % U, 72 - 74 ат. % БМ, что говорило о соответствии полученного ИМС заданному составу.

Опыт изготовления интерметаллических соединений актинидов с благородными металлами различными методами показал, что получение ИМС путем сплавления чистых металлов в электродуговой печи представляется наиболее простым и позволяющим получить наиболее качественные образцы способом синтеза. В ходе нашего исследования получить монофазный образец PuPd_3 методом индукционной плавки не удалось. Тем не менее, возможность вплавления в образец токоподвода представляется важным преимуществом индукционной плавки, особенно ввиду сложности механической обработки ИМС. Отсутствие подобной возможности при изготовлении ИМС UMe_3 (Me=Ru,Rh,Pd) вызвало необходимость дополнительного исследования по подбору материала адаптера-токоподвода, позволяющего проводить электрохимические изменения для этих сплавов.

Глава 4. Электрохимические свойства PuPd_3 в расплаве солевой эвтектики $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$

Электрохимические свойства PuPd_3 в солевой эвтектике $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ были исследованы методами измерений потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) и циклической вольтамперометрии (ЦВ) (рис. 1). При 450°C и скорости развертки менее 100 мВ/с на

кривых ЦВ наблюдались три слабо выраженных пика при потенциалах примерно $E_{p0} = -1,74$ В, $E_{p1} = -1,2$ В и $E_{p2} = -0,027$ В / Ag/AgCl. Сравнение величин E_{p0} , E_{p1} и E_{p2} с известными условными стандартными потенциалами пар Pu(III)/Pu и Pd(II)/Pd (табл. 1) показало, что полученные значения находятся внутри интервала окислительных потенциалов составляющих ИМС компонентов. Пики E_{p1} и E_{p2} , по всей видимости, соответствуют потенциалам растворения разных фаз, входящих в состав сплава и имеющих различное обогащение по плутонию.

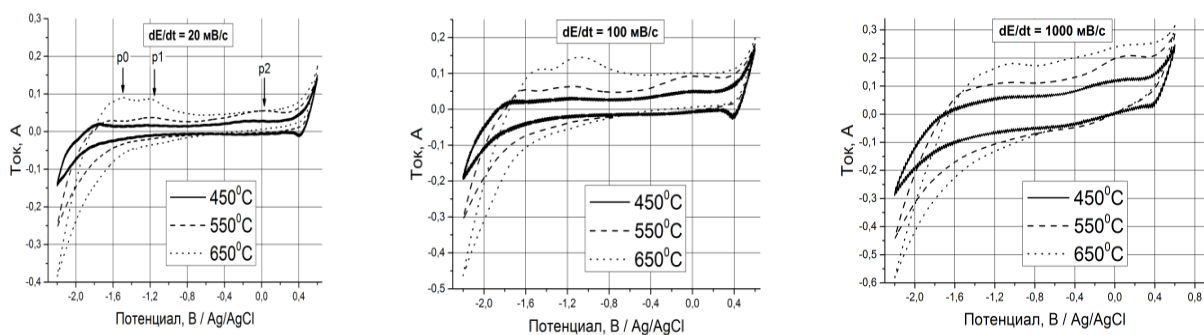


Рисунок 1 – Кривые ЦВ, зарегистрированные на электроде PuPd₃ в эвтектике 3LiCl–2KCl при различных температурах электролита и скоростях развертки потенциала. Условия регистрации: $S_{эл} = 2,55$ см², $dE/dt = 20 - 1000$ мВ/с, $T = 450 - 650$ °С

Таблица 1 – Сравнение значений E_{p0} , E_{p1} и E_{p2} с условными стандартными потенциалами пар Pu(III)/Pu, Pd(II)/Pd

Редокс-пара	Pu(III)/Pu	Pd(II)/Pd	E_{p0}	E_{p1}	E_{p2}
Е, В Ag/AgCl	-1,74	+0,64	-1,74	-1,24	-0,087

Исследование электрохимических свойств PuPd₃ с использованием метода ЦВ при различных значениях температуры электролита (рис. 1) показало, что увеличение температуры приводит к ускорению процессов окисления частиц с большим содержанием плутония по сравнению с фазами, обогащенными по палладию.

При потенциалах, превышающих +0,4 В / Ag/AgCl, на кривых ЦВ наблюдается резкое увеличение плотности тока, свидетельствующее о переходе сплава в состояние перепассивации и начале полного анодного растворения сплава.

Образец PuPd₃ был исследован методом гальваностатического электролиза (ГСЭ) (рис. 2) при 450 °С и плотностях тока 15,7 и 35,3 мА/см². Выбранные значения плотности тока i соответствовали плотностям анодного тока пиков $p1$ и $p2$, наблюдавшихся на кривых ЦВ, зарегистрированных при скорости развертки 20 мВ/с (рис. 1). На кривой, полученной при $i = 15,7$ мА/см², в течение первых 10-15 мин электролиза наблюдалось небольшое смещение потенциала электрода в область отрицательных значений. Далее

значение потенциала принимало практически постоянное значение $E = -0,160 \pm 0,005$ В / Ag/AgCl. Увеличение плотности тока до $35,3$ mA/cm² приводило к смещению стационарного потенциала ГСЭ до $E = +0,607 \pm 0,005$ В / Ag/AgCl. При данном потенциале электрод PuPd₃ находится в состоянии перепассивации. Стационарное значение потенциал электрода принимал через 30-45 мин после начала эксперимента. В первые 15-20 мин наблюдалось увеличение потенциала электрода с величины $+0,54$ до максимального $+0,69$ В / Ag/AgCl, что, вероятно, связано с быстрым окислением богатых плутонием фаз на поверхности электрода.

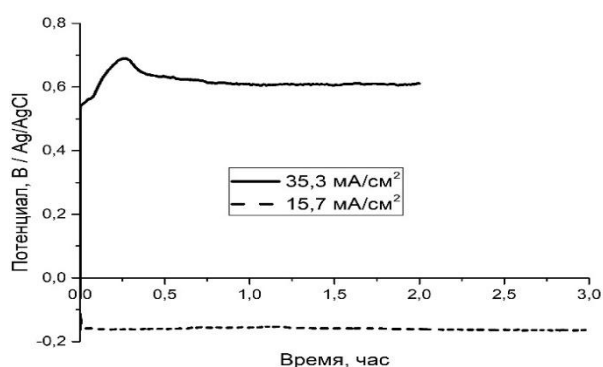


Рисунок 2 – Кривые хронотенциометрии, зарегистрированные на электроде PuPd₃ в ходе ГСЭ при плотностях тока 15,7 и 35,3 mA/cm². Условия регистрации: $S_{\text{эл.}} = 2,55$ см², $T = 450$ °С

Таблица 2 – Материальный баланс ГСЭ на электроде PuPd₃, проводившегося в эвтектической смеси 3LiCl – 2KCl при различных плотностях тока. Условия регистрации: $S_{\text{эл.}} = 2,55$ см², $T = 450$ °С

Плотность тока, mA/cm ²	Время, час	m(Pu) в электролите, мг	m(Pd) в электролите, мг	$\Delta m_{\text{эл.}}$, мг	Выход по току процесса окисления Pu, %	Выход по току процесса окисления Pd, %
15,7	3	104±6	6,2±0,7	110±2	88±4	4,1±0,5
35,3	2	162±8	175±9	337±2	91±6	77±6

Данные материального баланса ГСЭ (табл. 2) показали, что в ходе электролиза при плотности тока 15,7 mA/cm² в электролите происходило преимущественно накопление плутония. Очевидно, что первичными продуктами электрохимического окисления PuPd₃ являются Pu³⁺ и Pd²⁺. Однако величина потенциала, хоть и была достаточна для электрохимического окисления ИМС, оказалась слишком мала для поддержания Pd²⁺ в окисленном состоянии (табл. 1) Поэтому ионы Pd²⁺ восстанавливались на поверхности электрода с образованием пленки металлического Pd. Данные табл. 2 показывают, что

только 5 % окислившегося Pd оставалось в электролите после завершения электролиза. При плотности тока до $35,5 \text{ mA/cm}^2$ выход Pd^{2+} увеличивался вследствие смещения потенциала в область перепассивации. Соответственно, увеличивался и выход по току процесса анодного окисления обоих компонентов интерметаллического электрода. Исходя из расчетов материального баланса, выход по току процесса окисления Pu превышал 90% (табл. 2).

Поверхность электрода после проведения ГСЭ при плотности тока $15,7 \text{ mA/cm}^2$ была изучена методами РФА и СЭМ. Анализ данных РФА не выявил набор отражений, характерных для PuPd_3 . В то же время на дифрактограмме наблюдалось присутствие полного набора отражений, характерных для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки металлического Pd. Кроме того, наблюдался другой аналогичный, но более слабый набор рефлексов кубической гранецентрированной фазы, немного смещенный относительно линий металлического Pd в сторону меньших углов дифракции. Сделано предположение, что второй набор отражений принадлежит неупорядоченной ГЦК фазы типа твердого раствора $\text{Pu}_{1-x}\text{Pd}_{3+x}$, в которой атомы плутония и палладия статистически распределены по позициям ГЦК ячейки. Исходя из величины параметра кристаллической решетки данной фазы ($a=3.942(1) \text{ \AA}$), по закону Вагарда, величина x в формуле $\text{Pu}_{1-x}\text{Pd}_{3+x}$ составляла $\sim 0,92$, т.е. ее состав близок к $\text{Pu}_{0,08}\text{Pd}_{3,92}$. Данные СЭМ показали отсутствие на поверхности сплава гетерогенных фаз, с учетом экспериментальной погрешности распределение Pu по поверхности электрода являлось равномерным и коррелировало с мольным соотношением Pd/Pu в твердом растворе плутония в металлическом палладии, рассчитанным исходя из результатов РФА, с учетом, того, что обогащение по палладию происходит в тонком ($< 1 \text{ мкм}$) слое на поверхности электрода. Наблюдавшиеся на поверхности неровности свидетельствовали о том, что электрохимическая реакция проходила по межкристаллитным границам.

Изучение электрохимических свойств PuPd_3 в $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ выявило ряд закономерностей, требующих детального изучения в ходе создания промышленной технологии переработки нитридного ОЯТ в хлоридных расплавах, в частности, в эвтектической смеси $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$. Результаты ЦВ и ГСЭ показали, что полное растворение сплава Pu-Pd происходит при потенциалах близких значению условного стандартного потенциала $E_{\text{Pd(II)/Pd}}^* = +0,64 \text{ В} / \text{Ag/AgCl}$ (табл. 2). Согласно данным материального баланса ГСЭ, при $E < +0,6 \text{ В} / \text{Ag/AgCl}$ плутоний окисляется до Pu(III). Палладий в таких условиях, очевидно, тоже окисляется, однако величина электродного потенциала недостаточна для поддержания палладия в окисленном состоянии. Это приводит к восстановлению образующихся ионов Pd(II) на поверхности электрода. В

данной области потенциалов будет происходить выщелачивание плутония из палладий содержащих сплавов. Однако по мере обогащения этих сплавов благородным металлом увеличивается их устойчивость к окислению, вследствие чего часть плутония может перейти в анодный шлам. Увеличение температуры электролита способствует уменьшению устойчивости ИМС и, в особенности, обогащенных по плутонию фаз, к электрохимическому окислению.

Глава 5. Поведение интерметаллических соединений урана с благородными металлами в азотнокислых растворах

Сложность механической обработки, а также невозможность сплавления токоподвода в ходе синтеза ИМС типа UMe_3 ($Me=Ru,Rh,Pd$) потребовали использования в ходе электрохимических измерений специальных держателей-токоподводов. Первоначально в качестве материала держателя-токоподвода использовалась платина, обладающая высокой инертностью по отношению к азотной кислоте. Для определения вклада процессов, протекающих на поверхности токоподвода в общий сигнал, регистрируемый в ходе электрохимических измерений на электродах UMe_3 ($Me=Ru,Rh,Pd$) перед каждым измерением, регистрировались кривые ЛВ на пустом держателе в исследуемой области потенциалов. В главе приведены и описаны кривые ЛВ, зарегистрированные на пустом Pt держателе. Показано наличие пиков анодного окисления в области $+800 - +1100$ мВ / Ag/AgCl. В растворах $4 - 8$ моль/дм³ HNO_3 были обнаружены пики катодного восстановления в области $+200 - +800$ мВ / Ag/AgCl. Характер и положение пиков сильно зависели от концентрации HNO_3 . Измерения показали, что в растворах с концентрацией $0,5 - 4$ моль/дм³ HNO_3 значения плотности тока, регистрируемые на образцах ИМС, значительно превосходили соответствующие значения, полученные на пустом Pt держателе, в связи с чем возникала возможность не учитывать влияние фоновых процессов на результирующий сигнал. Однако при увеличении концентрации HNO_3 до 6 и особенно до 8 моль/дм³ происходило значительное увеличение скорости протекающих на поверхности Pt электродных процессов. Их вклад в регистрируемый сигнал оказывался сопоставимым, а иногда и превосходящим вклад целевых реакций. Использование метода графического вычитания хоть и давало убедительные результаты, все же являлось не совсем корректным с методической точки зрения. В результате было принято решение об изготовлении держателя из другого материала, а именно из тантала.

Кривые ЛВ, полученные на пустом Ta держателе, показали, что во всех электролитах электрод находился в пассивном состоянии в широкой области потенциалов. Обнаружены пики анодного окисления в $0,5$ и 1 моль/дм³ HNO_3 при потенциалах

примерно +1700 и +1300 мВ / Ag/AgCl соответственно, однако максимальная величина пиков не превышала 0,8 мА, что указывает на чрезвычайно низкие скорости протекающих процессов. Полученные данные свидетельствовали о том, что в исследуемой области потенциалов влиянием фоновых процессов на общий сигнал можно пренебречь, поскольку значения плотности тока, регистрируемые на поверхности ИМС, превышают соответствующие значения на пустом держателе на несколько порядков.

Электрохимические свойства ИМС UMe_3 ($Me=Ru, Rh, Pd$) исследовали методом ЛВ, а также путем измерения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) до и после регистрации кривых при комнатной температуре.

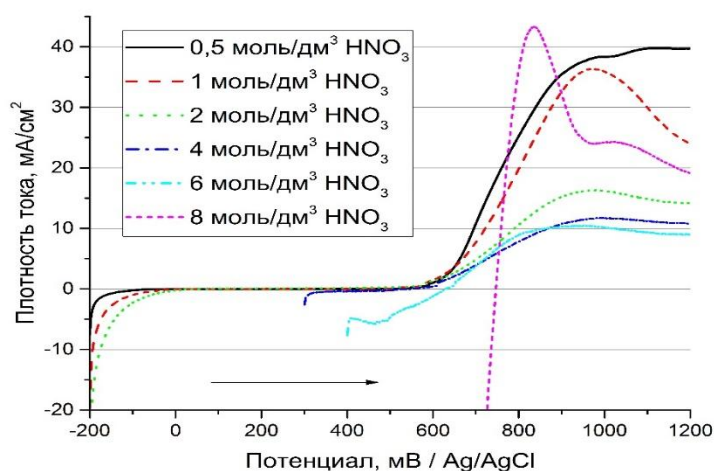


Рисунок 3 – Кривые ЛВ, зарегистрированные на электроде UPd_3 , в растворах 0,5 - 8 моль/дм³ HNO_3 . Условия регистрации: площадь контакта – 0,5 см², объем раствора – 20 см³, $dE/dt = 5$ мВ/с, $T = 22 \pm 2^\circ C$, \rightarrow направление развертки потенциала

В работе приведены и описаны экспериментальные данные, полученные на электроде UPd_3 (рис. 3). Полученные данные показали, что поведение UPd_3 в азотнокислых растворах зависит от концентрации HNO_3 , наибольшие изменения происходят при переходе от 2 до 4 моль/дм³ HNO_3 . Обнаружено, что в растворах 0,5 - 2 моль/дм³ HNO_3 в области потенциалов примерно 0 – +600 мВ / Ag/AgCl электрод находится в пассивном состоянии. При потенциалах, превышающих значение +600 мВ, наблюдается резкое увеличение плотности тока. Такое поведение характерно для процессов перепассивации поверхности электрода. В 4 моль/дм³ HNO_3 , анодная пассивация сплава не наблюдается, а потенциал нулевого тока $E(i=0)$, при котором происходит перезарядка поверхности электрода, смещается более чем на 500 мВ в область положительных потенциалов. При дальнейшем увеличении концентрации HNO_3 до 6 - 8 моль/дм³ значение $E(i=0)$ плавно смещается в область положительных потенциалов.

В области потенциалов +800 - +1000 мВ в растворах 0,5 - 8 моль/дм³ HNO₃ наблюдается пик анодного окисления, заканчивающийся вторичной пассивацией электрода. Положение пика, а также значение максимальной плотности анодного тока находится в сложной зависимости от концентрации HNO₃.

После представления данных ЛВ в координатах lg(i) – E с помощью уравнения Тафеля были впервые получены основные электрохимические характеристики UPd₃: потенциал нулевого тока E(i=0), плотность тока обмена i₀, угол наклона анодной ветви «тафелевой» кривой b_a. С помощью полученных данных по закону Фарадея для электролиза была произведена оценка скорости коррозии сплава. Экстраполяцией линейного участка кривой ЛВ, при котором происходит резкое увеличение плотности анодного тока на значение i = 0, были получены значения потенциала E_{экстр}. В растворах 0,5 – 2 моль/дм³ HNO₃ данная величина, по всей видимости, соответствует потенциалу перепассивации сплава. Полученные значения описанных величин приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Электрохимические характеристики коррозии и растворения ИМС UPd₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃

[HNO ₃], моль/дм ³	E(i=0), мВ	i ₀ , мА/см ²	b _a , мВ/дек.	Скорость коррозии, мг/(см ² ·час)	E _{экстр} , мВ
0,5	-16±5	(1,7±0,2)·10 ⁻³	162	(6,3±0,7)·10 ⁻³	+630±20
1	+35±5	(1,7±0,2)·10 ⁻³	152	(6,3±0,7)·10 ⁻³	+660±20
2	+54±5	(9,4±0,9)·10 ⁻³	145	(3,5±0,3)·10 ⁻²	+620±20
4	+543±5	(4,4±0,9)·10 ⁻²	112	0,16±0,02	+600±20
6	+629±5	0,47±0,05	112	0,9±0,1	+630±20
8	+746±5	13,0±1,0	113	24,0±2,0	-

Полученные значения, а также сравнение с литературными данными о поведении чистых урана и палладия в азотнокислых растворах позволяют сделать вывод о том, что ИМС UPd₃ способно растворяться в 4 моль/дм³ HNO₃ без использования внешних источников тока. Подобно чистым металлам, механизм растворения ИМС имеет автокаталитический характер и зависит от присутствия и скорости генерации в растворе азотистой кислоты. Увеличение концентрации азотной кислоты, а также добавление в систему нитрит-ионов должно способствовать ускорению процесса. Использование электрохимических методик для растворения ИМС, в случае UPd₃, представляется нецелесообразным. Анодная поляризация сплава, помимо всего прочего, будет способствовать окислению имеющейся в растворе азотистой кислоты, что приведет к изменению общего механизма растворения UPd₃ и, возможно, замедлению процесса, снижению выхода по току. Наиболее эффективного растворения можно добиться при концентрации HNO₃ равной 8 моль/дм³. В данном случае наблюдается максимальная

скорость коррозии, в то же время данная концентрация кислоты позволяет избежать риска «взрывного» характера процесса. Величина скорости химического растворения UPd_3 в 8 моль/дм³ HNO_3 , полученная из электрохимических данных, составляет 24 мг/(см²·час) при комнатной температуре.

В работе приведены и описаны экспериментальные данные, полученные на электроде URu_3 (рис. 4). Полученные данные показали, что поведение URu_3 в азотнокислых растворах, как и в случае UPd_3 , зависит от концентрации HNO_3 , наибольшие изменения также происходят при переходе от 2 до 4 моль/дм³ HNO_3 . Однако, в случае URu_3 , зависимость носит более сложный характер. В отличие от UPd_3 , URu_3 практически не взаимодействует с электролитом, также, по-видимому, интерметаллид обладает более высокой устойчивостью к окислению на воздухе. Потенциал разомкнутой цепи принимает более положительные значения по сравнению с UPd_3 . В растворах 0,5 - 2 моль/дм³ HNO_3 электрод URu_3 находится в пассивном состоянии в области потенциалов 0 – +600 мВ / Ag/AgCl. В области +600 – +1200 мВ, наблюдается практически линейное увеличение плотности тока. Максимальное значение i на данном участке не превышает 10 мА/см², что говорит о невысоких скоростях протекающих процессов. В растворах 4 – 8 моль/дм³ HNO_3 пассивация сплава не наблюдается. В области +800 – +1000 мВ / Ag/AgCl на кривых ЛВ наблюдается пик анодного окисления. Его величина значительно уступает величине подобного анодного пика, зарегистрированного на UPd_3 . Основное увеличение плотности анодного тока во всей исследованной области концентраций HNO_3 наблюдается при потенциалах, превышающих +1200 мВ / Ag/AgCl.

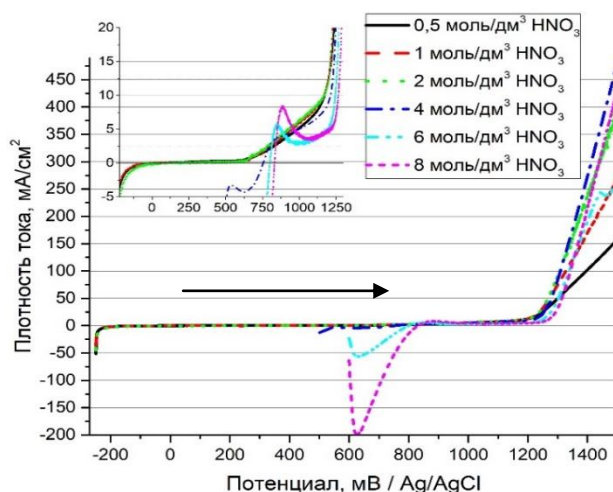


Рисунок 4 - Кривые ЛВ, зарегистрированные на электроде URu_3 в растворах 0,5 - 8 моль/дм³ HNO_3 . Условия регистрации: площадь контакта – 0,5 см², объем раствора – 20 см³, $dE/dt = 5$ мВ/с, $T = 22 \pm 2^\circ C$, \rightarrow направление развертки потенциала.

Врезка – увеличенный фрагмент кривых

Были впервые получены электрохимические характеристики URu₃ в азотнокислых растворах. Значения потенциалов нулевого тока E(i=0), плотностей токов обмена i₀, углов наклона b_a, рассчитанных скоростей электрохимического растворения при потенциале +1500 мВ / Ag/AgCl и потенциалов E_{экстр}, полученных аналогично UPd₃, приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Электрохимические характеристики коррозии и растворения ИМС URu₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃

[HNO ₃], моль/дм ³	E(i=0), мВ	b _a , мВ/дек.	i ₀ , мА/см ²	v _{элхим} , мг/(см ² ·час)	E _{экстр} , мВ
0,5	+57±6	166	(2,4±0,3)·10 ⁻²	113	+1204
1	+49±8	147	(1,7±0,2)·10 ⁻²	195	+1221
2	+112±6	156	(1,5±0,1)·10 ⁻²	289	+1241
4	+753±5	119	1,1±0,1	349	+1256
6	+799±5	79	1,9±0,2	186	+1270
8	+832±5	68	2,6±0,2	309	+1275

В области концентраций 0,5 – 2,0 моль/дм³ HNO₃ значения тока обмена и скорости коррозии URu₃ имеют бóльшую величину по сравнению с соответствующими значениями, наблюдавшимися на электроде UPd₃. В то же время они практически не зависят от концентрации азотной кислоты. Дальнейшее увеличение концентрации HNO₃ приводит к возрастанию значения i₀, достигавшего величины 2,6 мА/см² в 8 моль/дм³ HNO₃, что почти в 10 раз меньше значения i₀, полученного для UPd₃ в данном электролите. Полученные значения i₀ и E(i=0) позволяют сделать вывод о том, что URu₃ обладает высокой устойчивостью по отношению к азотнокислым растворам во всей исследованной области концентраций HNO₃. В растворах 0,5 – 2 моль/дм³ HNO₃ процессы, протекающие на поверхности URu₃, характеризуются крайне невысокими скоростями. В растворах 4 - 8 моль/дм³ HNO₃ окисление приводит к образованию на поверхности URu₃ оксидной пленки RuO₂, пассивирующей сплав.

Полученные значения E_{экстр} с точностью до погрешности определения совпадают со значениями потенциалов перепассивации, определенных для металлического рутения в 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃. Сравнение полученных данных с литературными, полученными для электродов из металлического рутения, RuO₂ и рутений содержащих сплавов в различных электролитах позволило сделать вывод о том, что растворение URu₃ возможно в электролитах, обладающих окислительным потенциалом, превышающим +1200 - +1300 мВ / Ag/AgCl. Этот потенциал может быть достигнут либо за счет введения в раствор сильного окислителя, либо при помощи безреагентного электрохимического

растворения. Полученные значения максимальной скорости электрохимического растворения $v_{\text{элхим}}$ (табл. 4) показали, что использование электрохимических методик позволяет проводить растворение URu_3 со значительными скоростями при любой концентрации HNO_3 . Зависимость величины $v_{\text{элхим}}$ от концентрации HNO_3 имеет сложный характер. Максимальное значение $v_{\text{элхим}}$ наблюдается в 4 моль/дм³ HNO_3 . В растворе 8 моль/дм³ HNO_3 максимальная скорость растворения при потенциале +1500 мВ достигает значения 309 мг/(см²·час).

В работе приведены результаты исследования электрохимических процессов, протекающих на поверхности электрода URh_3 в 0,5 - 8 моль/дм³ HNO_3 . Анализ полученных данных показывает, что в азотной кислоте URh_3 ведет себя во многом подобно URu_3 . Однако в отличие от последнего URh_3 , вероятно, в большей мере взаимодействует с электролитом. Кривые ЛВ (рис. 5), зарегистрированные на электроде URh_3 , в целом аналогичны полученным на URu_3 . Главным отличием являлось то, что в случае URh_3 основное увеличение плотности тока наблюдалось при потенциалах более +1500 мВ / Ag/AgCl . Также в отличие от остальных ИМС значительных изменений характера кривой ЛВ при увеличении концентрации HNO_3 в электролите до 4 моль/дм³ не наблюдалось. В растворах 6 – 8 моль/дм³ HNO_3 наблюдались пики анодного окисления, их положение в целом совпадало с пиками, обнаруженными на предыдущих ИМС, что говорит о сильном влиянии на них процессов окисления азотистой кислоты. Величина пиков уменьшалась в ряду $\text{UPd}_3 > \text{URh}_3 > \text{URu}_3$. Их форма в случае URh_3 носила менее выраженный характер.

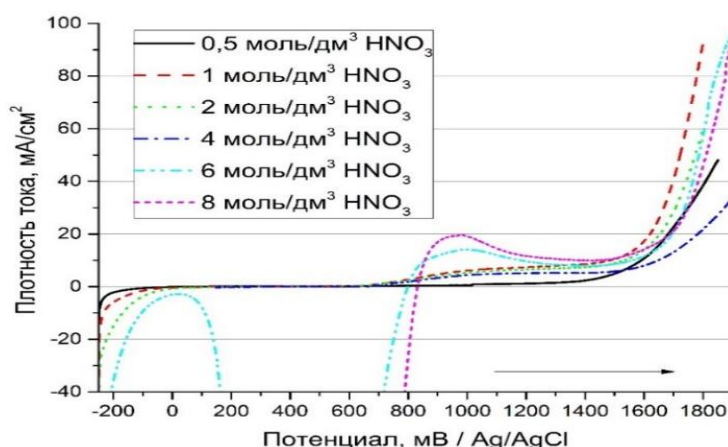


Рисунок 5 - Кривые ЛВ, зарегистрированные на электроде URh_3 в растворах 0,5 - 8 моль/дм³ HNO_3 . Условия регистрации: площадь контакта – 0,5 см², объем раствора – 20 см³, $dE/dt = 5$ мВ/с, $T = 22 \pm 2$ °С, → направление развертки потенциала

По данным ЛВ были получены основные электрохимические характеристики URh_3 в азотнокислых растворах (табл. 5). Полученные значения, а также литературные данные о

свойствах простых веществ, входящих в состав ИМС, позволяют сделать вывод о том, что URh₃ в исследованной области концентрация HNO₃ обладает высокой устойчивостью как к химическому, так и анодному окислению. Так, в 0,5 – 4 моль/дм³ HNO₃ значения i_0 находятся в интервале $(0,8-4,0) \cdot 10^{-2}$ мА/см², что говорит о незначительных скоростях протекающих на поверхности электрода процессов. При переходе к 6 - 8 моль/дм³ HNO₃ наблюдается значительное, почти на 2 порядка, увеличение величины i_0 , и, как следствие, возрастание скорости электродных процессов. Однако величина $E(i=0)$ свидетельствовала о том, что в данных электролитах на поверхности URh₃ происходит образование пленки Rh₂O₃, пассивирующей сплав. Как и в случае URu₃, при достижении определенного потенциала $E_{\text{эктр}}$ (табл. 5) на электроде URh₃ начинается активное газовыделение. Тем не менее, это не приводит к растворению сплава. Вместо этого происходит образование оксидной пленки RhO₂, в результате чего сплав остается в пассивном состоянии.

Таблица 5 – Электрохимические характеристики коррозии и растворения ИМС URh₃ в растворах 0,5 – 8 моль/дм³ HNO₃

[HNO ₃], моль/дм ³	$E(i=0)$, мВ	b_a , мВ/дек.	i_0 , мА/см ²	$E_{\text{эктр}}$, мВ
0,5	+58±5	166	$(4,0\pm0,4) \cdot 10^{-2}$	+1573
1	+269±8	157	$(0,8\pm0,1) \cdot 10^{-2}$	+1604
2	+349±9	148	$(1,2\pm0,1) \cdot 10^{-2}$	+1637
4	+625±5	87	$(1,4\pm0,1) \cdot 10^{-2}$	+1667
6	+800±10	103	$3,7\pm0,2$	+1691
8	+832±7	127	$6,7\pm0,4$	+1702

Для проверки выводов, сделанных благодаря электрохимическим данным, были проведены эксперименты по растворению ИМС.

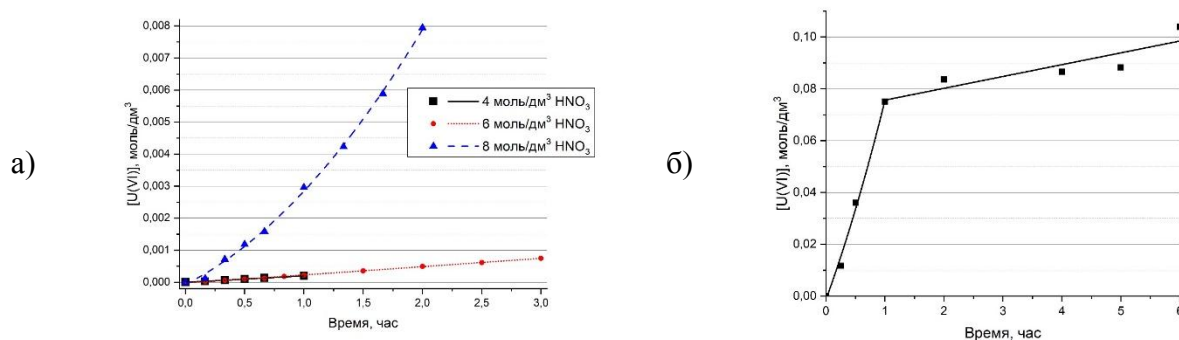


Рисунок 6 – Накопление урана в растворе: а) в 4 – 8 моль/дм³ HNO₃, $S_0 = 1,08 - 1,29$ см²; б) в 8 моль/дм³ HNO₃, Т:Ж ≈ 1:5, $S_0 = 3$ см². Условия: $T = 22 \pm 2$ °С, перемешивание механическое, объем раствора 25 см³

Показано, что ИМС UPd₃ нерастворимо в азотнокислых растворах при концентрации HNO₃, не превышающей 2 моль/дм³. При достижении концентрации 4 моль/дм³ HNO₃ наблюдается растворение сплава. В ходе экспериментов было показано, что растворение UPd₃ в азотнокислых растворах происходит по крайне сложному механизму и зависит от множества параметров, таких как, например, концентрация HNO₃, стационарная концентрация и скорость генерации азотистой кислоты, площади контакта ИМС с раствором, соотношения масс твердого к жидкому (Т:Ж).

В 4 - 6 моль/дм³ HNO₃ в ходе растворения наблюдалось преимущественно выщелачивание урана. Кинетика накопления U(VI) (рис. 6а), определенная из спектрофотометрических данных, описывается зависимостью, близкой к линейной. Скорость растворения сплава в обоих случаях практически одинакова и равняется 1,0±0,3 мг/(см²·час). При увеличении концентрации HNO₃ до 8 моль/дм³ наблюдается значительное увеличение эффективности растворения. В ходе контрольного эксперимента по растворению слитка ИМС цилиндрической формы (площадь поверхности 3 см²) массой 4,933 г в 25 см³ (Т:Ж ≈ 1:5) 8 моль/дм³ HNO₃ в течение 6 часов при комнатной температуре и механическом перемешивании средняя скорость растворения составила 276,2 мг/час, убыль массы 33,5 %. Кинетика накопления U(VI) (рис. 6б) в растворе описывается сложной зависимостью, характер которой сильно менялся в ходе эксперимента. Отмечены значительные изменения в структуре сплава в ходе растворения: потеря металлического блеска, не восстанавливаемая шлифовкой/полировкой, увеличение шероховатости поверхности, трещинообразование. Анализ поверхности образца UPd₃ после эксперимента по растворению в 8 моль/дм³ HNO₃ методами СЭМ и оптической микроскопии показал отсутствие изменения химического состава поверхности сплава. Показано, что коррозия сплава носит межкристаллитный и, возможно, питтинговый характер.

Экспериментально подтверждена химическая устойчивость URu₃ в азотнокислых растворах. Электрохимическое растворение проводили методом гальваностатического электролиза (ГСЭ) при нескольких плотностях тока в интервале от 12 до 1000 мА/см² в растворах 0,5; 6 и 8 моль/дм³ HNO₃. Показано, что процесс мало зависит от концентрации HNO₃ и в значительной мере определяется величиной плотности анодного тока. Во всех случаях при растворении потенциал электрода превышал значение E_{экстр}, наблюдалось активное газовыделение, подтверждающее вывод о том, что растворимость сплава определяется процессом окисления оксидной пленки RuO₂. Отмечено, что протекание процесса может сильно меняться в зависимости от величины анодной плотности тока. При плотностях тока 12-40 мА/см² растворение в целом идет равномерно, кинетика

накопления U(VI) (рис. 7) в электролите описывается зависимостью близкой к линейной. При увеличении i до 96-400 мА/см² наблюдается замедление скорости выщелачивания урана со временем. На кривых ГСЭ при этом отмечаются резкие нерегулярные изменения величины E . При данных плотностях тока отмечается образование на поверхности ИМС толстого слоя черного аморфного осадка, обладающего слабой адгезией к поверхности URu₃. Образование слоя малорастворимого соединения на поверхности электрода, по всей видимости, накладывает диффузионные ограничения на процесс выщелачивания урана, с чем и связано наблюдаемое на графике (рис. 7) торможение процесса. РФА осадка, собранного со дня электрохимической ячейки после электролиза в 8 моль/дм³ HNO₃ при плотности тока 1000 мА/см², показал, что его кристаллическая структура соответствует металлическому Ru, что говорит о гораздо более сложном механизме растворения URu₃, чем предполагалось ранее. Также в ходе экспериментов отмечено образование газообразного RuO₄.

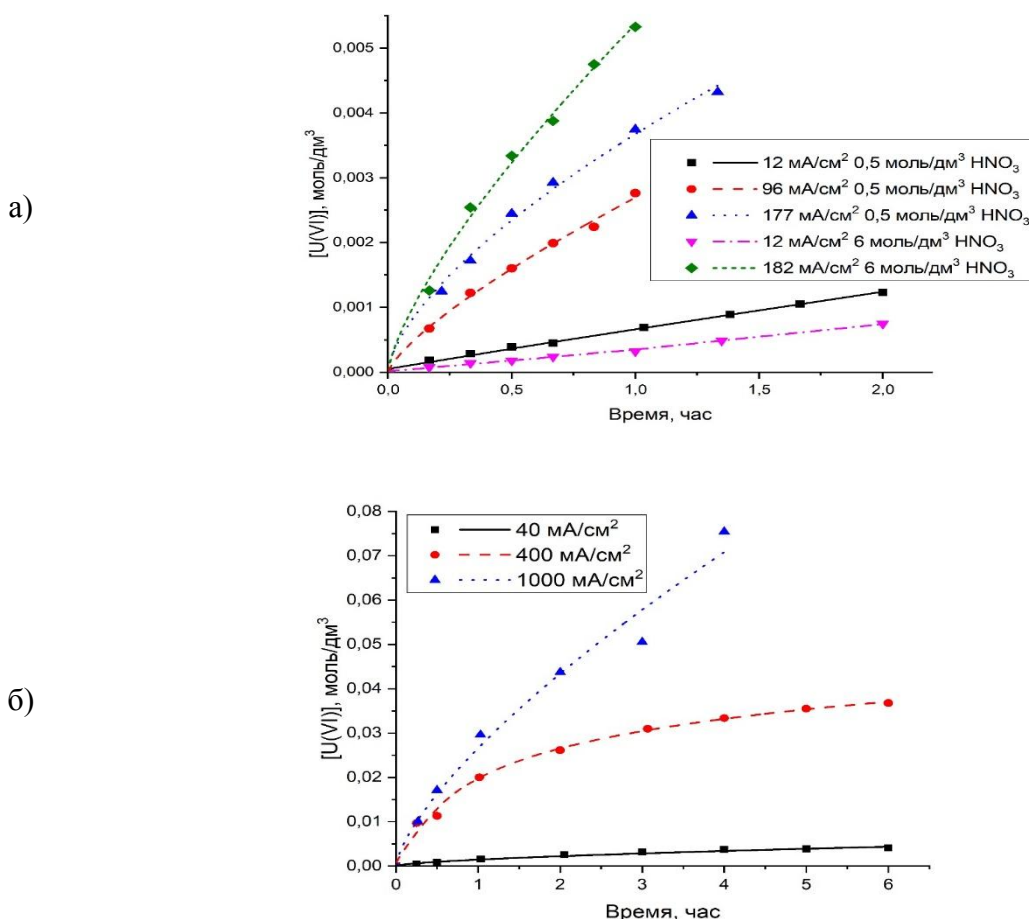


Рисунок 7 – Накопление U(VI) в электролите в процессе ГСЭ при различных плотностях тока в растворах: а – 0,5 и 6 моль/дм³ HNO₃, объем 10 см³; б – 8 моль/дм³ HNO₃, объем электролита – 20 см³. Условия регистрации: площадь контакта – 0,50-0,59 см², T = 22±2°C

Для сравнения исследованных процессов были вычислены следующие параметры: максимальная скорость выщелачивания урана, выход по току для U и Ru, соотношение U:Ru в электролите. Полученные данные подтвердили вывод о том, что скорость выщелачивания урана в большей мере зависит от плотности тока и мало зависит от концентрации HNO_3 . Тем не менее, концентрация азотной кислоты оказывает влияние на некоторые параметры электрохимического растворения сплава.

Показана высокая эффективность электрохимического растворения URu_3 в 8 моль/дм³ HNO_3 , что позволяет использовать данный метод для доизвлечения делящегося материала в условиях ПЯТЦ ОДЭК. При плотностях тока 40 и 400 мА/см² выход по току равняется $50,3 \pm 0,8$ %, средняя скорость растворения сплава увеличивается с 13,3 мг/(см²·час) при 40 мА/см² до 137,3 мг/(см²·час) при 400 мА/см². Наибольшая эффективность растворения URu_3 в 8 моль/дм³ HNO_3 достигается при плотности тока 1000 мА/см². Средняя скорость растворения ИМС в данном случае составляет 452,0 мг/(см²·час), выход по току 67,2 %. Анализ поверхности образца после данного эксперимента методами СЭМ и оптической микроскопии показал, что растворение идет в целом равномерно, изменения химического и фазового состава электрода не происходит.

Серия опытов в 8 моль/дм³ HNO_3 показала высокую устойчивость URh_3 к химическому и анодному окислению. Предложены методы извлечения делящегося материала из данного ИМС.

Высокая устойчивость URu_3 и особенно URh_3 по отношению к азотной кислоте позволяют сделать вывод о том, что образование данных фаз будет способствовать удержанию части делящегося материала в нерастворимых остатках как при непосредственном растворении СНУП ОЯТ в азотной кислоте, так и при гидрометаллургическом переделе анодного шлама электрорафинирования. Поскольку образование ИМС типа UMe_3 (Me = Rh, Ru, Pd) характерно не только для нитридного, но и для других видов топлива, например: карбидного, металлического, в некоторых случаях оксидного – полученные в настоящей работе данные могут найти применение при реализации других перспективных видов ядерного топливного цикла.

Выводы

1. Разработанные в работе подходы позволили синтезировать образцы интерметаллических соединений PuPd_3 , URu_3 , URh_3 , UPd_3 и изготовить из них электроды, благодаря чему стало возможным проведение электрохимических измерений и получение данных об электрохимических свойствах данных соединений в расплаве $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ и азотнокислых растворах.

2. Количественное растворение PuPd_3 в расплаве $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ имеет место в области перепассивации сплава при потенциалах, близких к условному стандартному потенциалу $E^*_{\text{Pd(II)/Pd}} = +636 \text{ мВ} / \text{Ag/AgCl}$. В области потенциалов ниже потенциала перепассивации в электролит переходит преимущественно плутоний, его выщелачивание из интерметаллической фазы определяется диффузией через утолщающийся слой Pd. Обогащение сплава палладием в ходе электролиза может способствовать удержанию части плутония в анодном шламе.

3. Поведение интерметаллических соединений типа UMe_3 ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Pd}$) в азотнокислых растворах определяется преимущественно свойствами благородных металлов. Растворение интерметаллидов происходит в условиях, обеспечивающих переход в раствор благородных металлов:

а) Интерметаллид UPd_3 растворим в HNO_3 при концентрации кислоты более 4 моль/дм^3 , наибольшая эффективность растворения достигается при концентрации 8 моль/дм^3 , когда потенциал нулевого тока близок к потенциалу $E^0_{\text{Pd(II)/Pd}} = +779 \text{ мВ} / \text{Ag/AgCl}$;

б) Интерметаллид URu_3 проявляет высокую химическую устойчивость в азотной кислоте. Растворение сплава возможно при использовании сильных окислителей или путем анодного окисления при потенциалах, превышающих $+1200 - +1300 \text{ мВ} / \text{Ag/AgCl}$;

с) Интерметаллид URh_3 в азотнокислых растворах проявляет устойчивость как к химическому, так и анодному окислению.

4. Полученные в ходе работы данные и выводы могут быть использованы при разработке технологии обращения как со СНУП ОЯТ, так и с другими видами облученного топлива, обладающими низким кислородным потенциалом (карбидное, металлическое).

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. С.В. Заварзин, А.Г. Масленников, В.А. Ефимов, Ю.В. Савинков, С.А. Кузьмин, С.В. Томилин, А.Г. Осипенко, А.А. Маершин. Изготовление интерметаллида PuPd_3 и его электрохимические свойства в солевой эвтектике $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ // Радиохимия, 2015, т. 57, N 6, с. 498–504.

2. С.В. Заварзин, А.Г. Масленников, К.Н. Гедговд, Г.С. Булатов, И.Э. Власова. Электрохимические свойства и растворение UPd_3 в азотнокислых растворах // Радиохимия, 2016, т. 58, N 5, с. 403–408.

3. С.В. Заварзин, А.Г. Масленников, К.Н. Гедговд, Г.С. Булатов. Электрохимические свойства и растворение URu_3 в азотнокислых растворах // Радиохимия, 2016, т. 58, N 6, с. 506–511.

4. С.В. Заварзин, А.В. Ананьев, А.И. Фадеев, М.Ю. Каленова, И.В. Кузнецов. Электрохимические свойства и растворимость URh_3 в азотнокислых растворах // Радиохимия, 2017, т. 59, N 6, с. 393–396.
5. Заварзин С.В. Коррозионные свойства интерметаллидов UPd_3 , URu_3 и сплава U - 5 ат. % Ru в азотной кислоте // Тезисы докладов «Физикохимия–2012»: VII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, 13-16 ноября 2012 г. с. 66.
6. Заварзин С.В. Коррозионные свойства интерметаллидов UPd_3 , URu_3 и сплава U - 5 ат. % Ru в азотной кислоте // Тезисы докладов XX международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», Москва, 8-13 апреля 2013 г. с. 76.
7. Заварзин С.В. Изучение процессов взаимодействия интерметаллических соединений UPd_3 и URu_3 с жидким кадмием и растворения в водных растворах азотной кислоты // Тезисы докладов «Физикохимия-2013»: VIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, 11-13 ноября 2012 г. с. 66.
8. S. Zavarzin, A. Maslennikov. Corrosion and dissolution of intermetallic compounds UPd_3 and URu_3 in 0.5-6.0 M HNO_3 // Тезисы докладов 17-ой радиохимической конференции «Radchem 2014», 11-16 мая 2014, Чехия, с. 416.
9. С.В. Заварзин. Изучение процессов коррозии и растворения интерметаллических соединений UPd_3 и URu_3 в водных растворах азотной кислоты // Тезисы докладов Шестой Российской Молодёжной Школе по Радиохимии и Ядерным Технологиям, 8-12 сентября 2014, Озерск.
10. S. Zavarzin, A. Maslennikov, V. Efimov, Yu. Savinkov, S. Kouz'min, A. Osipenko, A. Maershin and M. Kormylitsyn. Preparation and Electrochemical Properties of $PuPd_3$ in $3LiCl + 2KCl$ // Тезисы докладов 13-ой международной конференции «Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation», 23-26 сентября 2014, Республика Корея, с. 306-314.
11. С.В. Заварзин. Приготовление интерметаллида $PuPd_3$ и его электрохимические свойства в солевой эвтектике $3LiCl + 2KCl$ // Тезисы докладов «Физикохимия-2014»: IX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, 2-5 декабря 2014 г, с. 88-89.
12. Заварзин С.В. Электрохимические свойства и растворение интерметаллических соединений URu_3 , UPd_3 и $PuPd_3$ в азотнокислых растворах и хлоридных расплавах // Тезисы докладов XXII международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015», Москва, 13-17 апреля 2015 г., CD-ROM.
13. С.В. Заварзин. Изучение процессов коррозии и растворения интерметаллических соединений UPd_3 и URu_3 в водных растворах азотной кислоты // Тезисы докладов:

Конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли, 26-27 мая 2015, АО «ВНИИХТ».

14. С.В. Заварзин, А.Г. Масленников, В.А. Ефимов, Ю.В. Савинков, С.А. Кузьмин, С.В. Томилин, А.Г. Осипенко, А.А. Маершин. Изготовление интерметаллида $PuPd_3$ и его электрохимические свойства в солевой эвтектике $3LiCl - 2KCl$ // Тезисы докладов: VIII Всероссийская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015», 28 сентября - 2 октября 2015, Железногорск, с. 169.

15. С.В. Заварзин. Изучение процессов коррозии и растворения интерметаллических соединений UPd_3 , URu_3 и URh_3 в водных растворах азотной кислоты // Тезисы докладов «Физикохимия-2016»: XI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, 6-8 декабря 2015 г., с. 99.

16. С.В. Заварзин, А.В. Ананьев, М.Ю. Каленова, И.В. Кузнецов. Изготовление интерметаллида $PuPd_3$ и его электрохимические свойства в солевой эвтектике $3LiCl - 2KCl$ // Тезисы докладов I международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов), 18-22 сентября 2017, Екатеринбург, с. 312.

Список сокращений и терминов

- БМ** – благородные металлы;
- БР** – реактор на быстрых нейтронах;
- ГСЭ** – гальваностатический электролиз;
- ИМС** – интерметаллическое соединение;
- ЛВ** – линейная вольтамперометрия;
- МОКС** – смешанный оксид урана и плутония (Pu,U)O₂;
- МП ОДЭК** – модуль переработки опытно-демонстрационного энергокомплекса;
- НИОКР** – научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы;
- ОЯТ** – облученное ядерное топливо;
- ПРЦ** – потенциал разомкнутой цепи;
- ПЯТЦ** – пристанционный ядерный топливный цикл;
- РАО** – радиоактивные отходы;
- РСМА** – рентгеноспектральный микроанализ;
- РФА** – рентгенофазовый анализ;
- СНУП** – смешанный нитрид урана и плутония (Pu,U)N;
- СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия;
- ЦВ** – циклическая вольтамперометрия;
- ЯМ** – ядерный материал;
- ЯТЦ** – ядерный топливный цикл