

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

«АТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ», Т. 47, ВЫП. 3, СЕНТЯБРЬ 1979

УДК 669.536.7

Оценка по термодинамическим данным избирательности электрохимической регенерации реакторного топлива

ЛЕБЕДЕВ В. А.

По известным термодинамическим данным рассчитаны коэффициенты разделения урана и редкоземельных металлов, урана и циркония, урана и плутония, урана и тория. Рассматриваемые элементы характеризуются близкими значениями окислительно-восстановительного потенциала в хлоридных расплавах и поэтому определяют эффективность электрохимической регенерации реакторного топлива. Коэффициенты разделения Q рассчитывали по выведенному ранее [1] уравнению)

$$\lg Q = \frac{(n-m)FE + mFE_2^* - nFE_1^*}{4,575 T} + \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}, \quad (1)$$

где E_1^* , E_2^* — условные стандартные потенциалы Me_1/Me_1^{n+} , Me_2/Me_2^{m+} [2, 3]; γ_1 , γ_2 — коэффициенты активности Me_1 , Me_2 в жидкометаллическом электроде [4]. При $n = m$ коэффициент разделения не зависит от потенциала сплава E . При $n \neq m$ расчеты выполнены для двухфазных ($L + \text{соединение}$) сплавов электроположительного металла (Me_2) при концентрации его ионов в электролите (c_2), равной 1 мол. %.

Сравнительную эффективность различных солевых растворителей, используемых для разделения, оценивали по соотношению

$$\lg Q/Q' = \frac{nF}{4,575 T} (E_2^* - E_1^* - E_2^{*'} + E_1^{*'}), \quad (2)$$

Погрешность оценки $\lg Q$ по уравнению (1) составляет $\pm(0,3 - 0,6)$, по уравнению (2) $\pm(0,2 - 0,4)$. Использованные в расчетах исходные данные и полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Коэффициент разделения урана и лантана закономерно увеличивается при использовании в качестве растворителей легкоплавких металлов, расположенных выше в подгруппе и правее в ряду Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Для таллиевых электродов он близок к единице, для кадмиевого, свинцового, индиевого составляет $10^1 - 10^2$, для висмутового и цинкового $10^2 - 10^3$, для галлиевого и алюминиевого — $10^4 - 10^5$. Принимая во внимание результаты разделения редкоземельных металлов на жидкометаллических электродах [1, 5], следует

Таблица 1

Коэффициенты разделения Me_1 и Me_2 в системе жидкий сплав на основе металла Me — расплав $KCl - LiCl$, содержащий ионы Me_1^{n+} и Me_2^{m+}

Me_1^{n+}	Me_2^{m+}	Me	$\lg \gamma_1 = A + BT^{-1}$		$\lg \gamma_2 = A + BT^{-1}$		$\lg Q = A + BT^{-1} + \frac{n-m}{m} \lg c_2$		Q			
			A	-B	A	-B	A	B	800	1000		
La ³⁺	U ³⁺	Zn	5,05	12475	2,44	3685	2,14	586	750	535		
		Cd	4,16	9738	3,03	885	0,66	523	20	15		
		Al	3,01	9892	3,84	7505	-1,30	6994	—	5·10 ⁵		
		Ga	4,72	13333	1,38	4984	2,87	1023	1,4·10 ⁴	8·10 ³		
		In	2,73	9508	2,36	2033	-0,10	1901	189	63		
		Tl	2,36	8153	0,49	-2678	1,40	-1455	0,4	0,9		
		Sn	4,26	13377	1,97	4546	1,82	545	318	232		
		Pb	-0,07	6618	2,97	2360	-3,51	5118	770	41		
		Bi	0,94	11158	1,05	4328	-0,58	2546	400	92		
		Pu ³⁺	U ³⁺	Zn	5,38	9770	2,44	3635	-1,03	2489	107	25
				Cd	4,44	6354	3,03	885	-2,61	3105	19	3
Al	3,26			9050	3,84	7505	-4,60	7029	—	270		
Bi	1,40			8284	1,05	4328	-3,67	4618	121	9		
U ³⁺ Th ⁴⁺	Zr ⁴⁺ U ³⁺	Zn *	0,56	0,374	7,66	10164	-2,26	8150	2·10 ⁸	2·10 ⁶		
		Zn *	4,78	9511	0,79	0,559	-0,03	-213	0,10	0,11		
		Al *	3,83	9470	0,65	0,307	-1,20	3002	—	14		
		Ga *	2,29	8710	0,53	0,195	0,33	822	5	3		
		In *	0,77	3850	0,43	0,256	-2,52	2028	0,24	0,10		
		Sn *	0,46	6459	0,67	0,288	-2,60	3123	4,4	0,8		
		Pb *	1,14	3620	0,41	0,253	-2,74	2457	0,5	0,1		
		Sb *	-0,02	9830	0,82	0,226	-1,24	2773	—	8		
		Bi *	1,33	7430	0,475	0,157	-0,11	904	2,8	1,4		

* Для этих систем в графе $\lg \gamma_1$ приведены коэффициенты уравнений $E_2 = A + B \cdot 10^{-3} T$ [4], где E_2 — ЭДС между металлом и его двухфазным ($L + \text{соединение}$) сплавом.

Таблица 2

Отношение коэффициентов разделения элементов Me_1 и Me_2 при использовании расплава $KCl - NaCl (Q)$ и других солей-растворителей (Q')

Me_1^{m+}	Me_2^{m+}	MeCl	$E_1^* = A + B \cdot T$		$E_2^* = A + B \cdot T$		$\lg Q/Q' = A + B \cdot T^{-1}$		Q/Q'	
			-A	$B \cdot 10^4$	-A	$B \cdot 10^4$	A	B	1000	1100
U^{3+}	Zr^{4+}	LiCl	2,83	6,0	2,40	6,0	0,30	-1227	0,12	0,5
		NaCl	2,99	6,7	2,58	6,7	0,30	-907	0,25	0,30
		NaCl—KCl	3,01	6,6	2,66	6,8	0,00	0,00	1,0	1,0
		KCl	3,12	7,1	2,82	7,7	-0,61	756	1,4	1,2
		CsCl	3,18	7,4	2,88	7,7	-0,14	756	4,2	3,5
Pu^{3+}	U^{3+}	LiCl	3,46	9,4	2,83	6,0	1,06	907	1,4	1,7
		NaCl	3,60	9,8	2,99	6,7	0,61	605	1,0	1,1
		LiCl—KCl	3,57	9,7	2,84	5,4	-2,42	-2420	1,0	0,6
		NaCl—KCl	3,58	9,3	3,01	6,6	0,00	0,00	1,0	1,0
		KCl	3,76	10,8	3,12	7,1	1,51	1059	2,8	3,6
Th^{4+}	U^{3+}	CsCl	3,87	11,6	3,18	7,4	2,27	1815	2,8	4,2
		LiCl	2,90	6,0	2,83	6,0	0,40	202	4,0	3,9
		NaCl	2,98	5,9	2,99	6,7	-1,21	1815	3,4	2,8
		LiCl—KCl	3,00	6,0	2,84	5,4	1,61	-1613	1,2	1,4
		NaCl—KCl	3,09	6,4	3,01	6,6	0,00	0,00	1,0	1,0
		KCl	3,17	6,7	3,12	7,1	-0,40	605	1,5	1,4
		CsCl	3,25	6,9	3,18	7,4	-0,61	202	0,4	0,4

ожидать, что коэффициенты разделения урана и церия (неодима, празеодима) будут близки, урана и диспрозия (эрбия, иттрия) — на порядок, урана и самария (иттербия) на 2-3 порядка больше коэффициентов разделения урана и лантана. Коэффициент разделения урана и плутония изменяется на 2 порядка в зависимости от природы рассмотренных жидкометаллических растворителей, повышается в ряду Cd, Zn, Bi, Al, достигая для алюминиевых электродов $10^2 - 10^3$.

Цинковые электроды позволяют эффективно разделить уран и цирконий. На цинковом, индиевом и свинцовом электродах следует ожидать обогащения металлической фазы торием, а расплава $KCl - NaCl$ ураном. На оловянном и висмутовом электродах заметного разделения этих элементов не следует ожидать. В раллиевом, сурьмяном и алюминиевом электродах должен накапливаться преимущественно уран. Подбор жидкометаллического растворителя позволяет изменить значение коэффициента разделения урана и тория более чем на два порядка.

Менее значительно влияние природы соли-растворителя на избирательность электрохимических процессов в жидкой системе металл — соль (см. табл. 2). Оно проявляется в том случае, если ионы разделяемых элементов имеют заметно отличающиеся параметры z/r . Так, в ряду растворителей от хлористого лития к хлористому цезию коэффициенты разделения урана и циркония уменьшаются, а тория и урана увеличиваются более чем на порядок, что связано с усилением комплексообразования в солевом расплаве, с большей прочностью комплексных соединений ионов Zr^{4+} ($z/r = 4,88$) и Th^{4+} (4,21) по сравнению с ионами U^{3+} (2,88). Повышение температуры, как правило, ухудшает избирательность процессов, особенно на алюминиевом, висмутовом (Pb — U) и цинковом (U — Zn) электродах.

Интересно сравнить показатели электрохимического разделения элементов в системе металл — соль с достигаемыми в общепризнанных (например, экстракционном) процессах разделения. Коэффициенты разделения ионов рассмотренных элементов при экстракции 0,3 M растворами третичных аминов из 2 M HNO_3 имеют следующие значения [6]: 4 для U^{4+}/Th^{4+} ; 2 для $Th^{4+}/U(VI)$; 10^3 для $Pu^{3+}/U(VI)$; 10^2 для Pu^{4+}/U^{4+} ; $4 \cdot 10^4$ для U^{4+}/Sm^{3+} ; $5 \cdot 10^3$ для $U(VI)/Sm^{3+}$; $4 \cdot 10^4$ для U^{4+}/Zr^{4+} ; $3 \cdot 10^3$ для $U(VI)/Zr^{4+}$. По своей избирательности электрохимические процессы в жидкостной системе металл — соль не уступают экстракции органическими растворителями.

Выполненные расчеты свидетельствуют о принципиальной возможности глубокой очистки урана от продуктов деления, плутония, тория электрохимическими методами, а также о заметном влиянии на избирательность процессов природы металлического солевого растворителя и температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев В. А. и др. «Журн. физ. химии», 1972, т. 46, № 9, с. 2356.
2. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах, М., «Наука», 1973.
3. Силин В. И., Скиба О. В. Препринт НИИАР П-118. Димитровград, 1974.
4. Лебедев В. А. «Атомная энергия», 1976, т. 41, вып. 1, с. 33.
5. Ковалевский А. В., Лебедев В. А., Ничков И. Ф. «Цветные металлы», 1973, № 11, с. 45.
6. Хултгрэн Оке В. В кн.: Переработка топлива энергетических реакторов. М., Атомиздат, 1972, с. 103.

Поступило в Редакцию 13.02.78