

U-Pu-Zr 三元合金熔盐电解精炼过程模拟

王 赛, 林如山*, 张 磊, 杜雨昕, 陈志华

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 电解精炼干法后处理技术适用于处理具有高燃耗、高钚含量、强放射性等特点的快堆乏燃料, 是快堆乏燃料后处理的关键环节和现实技术选择。基于电化学理论及向后差分法, 建立了 U-Pu-Zr 三元合金电解精炼过程模型, 模拟各元素在电极附近的溶解沉积行为, 分析不同传质系数及熔盐中初始铀离子浓度下的电极电势、各元素分电流及物料分布随时间的变化。结果表明: 传质系数影响阳极铀钚共溶解与阴极铀钚共沉积过程中各元素的电流分配, 增大传质系数可减少电能损耗; 当熔盐中初始铀离子质量分数低至 0.073% 时, 电解精炼反应 45 min 后阴极电位低于钚的表现氧化还原电位, 钚开始在固体阴极与铀发生共沉积, 两种元素的沉积呈竞争关系。

关键词: 干法后处理; 熔盐电解精炼; 电化学; 传质系数; 数学模型; 向后差分法

中图分类号: TL244 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2024)06-0553-10

doi: 10.7538/hhx.2024.46.06.0553

Simulation of Molten Salt Electrorefining Process of U-Pu-Zr Ternary Alloy

WANG Sai, LIN Ru-shan*, ZHANG Lei, DU Yu-xin, CHEN Zhi-hua

Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: The integrated closed-cycle fast reactor nuclear energy system is an important measure to accelerate the implementation of the “three-step” strategy of nuclear energy. Electrorefining dry reprocessing technology is suitable for the treatment of fast reactor spent fuel with high burn-up consumption, high plutonium content, strong radioactivity, etc., which is a key link and practical technology choice for fast reactor spent fuel reprocessing. The fast reactor closed fuel cycle not only improves the utilization rate of uranium resources, but also reduces the radioactive activity of minor actinides, which is the only way for the sustainable development of nuclear energy. Dry reprocessing is a key part of the fast reactor closed fuel cycle, which is a realistic technology choice for fast reactor spent fuel reprocessing. Molten salt electrorefining dry reprocessing technology is a pyroprocessing technology with sufficient research and high technical maturity. In the process of research on the electrorefining process of spent fuel, the experimental research is very expensive and time-consuming, the experimental conditions and variables cannot be carried out comprehensively, and it is difficult to obtain reliable data under extreme conditions. The electrochemical changes of high-temperature molten salt electrorefining

process can be explored through computer simulation, which can reduce the investment of experimental time and capital cost in the research process of electrorefining. Based on the electrochemical theory and backward difference method, a model of the electrorefining process of U-Pu-Zr ternary alloy was established, the dissolution and deposition behavior of each element near the electrode was simulated, and the changes of electrode potential, partial current and material distribution of each element under different mass transfer coefficients and uranium ion concentration in the initial molten salt were analyzed. The results show that the mass transfer coefficient affects the current distribution between the elements in the process of anode uranium-plutonium co-dissolution and cathode uranium-zirconium co-deposition, and increasing the mass transfer coefficient can improve the separation efficiency reduce the power loss. When the uranium ion mass fraction in the initial molten salt is as low as 0.073%, the cathode potential is lower than the apparent potential of plutonium after 45 minutes of electrorefining, and the plutonium begins to be co-deposited with uranium at the solid cathode, and the deposition of the two elements is competitive. Therefore, in the process of electrorefining, enhanced mass transfer technology can be considered; at the same time, in order to avoid the deposition of Pu, it is necessary to reasonably control the uranium ion concentration in the initial molten salt.

Key words: dry reprocessing; molten salt electrorefining; electrochemistry; mass transfer coefficient; mathematical model; backward differential method

为实现闭式快堆燃料循环目标,作为关键环节的乏燃料干法后处理起着举足轻重的作用^[1-2]。熔盐电解精炼干法后处理技术可处理不同类型高能耗、高钷含量、强放射性的快堆乏燃料^[3-4],是快堆乏燃料后处理的关键环节和现实技术选择。

电解精炼是乏燃料干法后处理过程的核心单元,在 450~500 °C 的操作温度下,于 LiCl-KCl 共晶熔盐体系中电解乏燃料短段组成的阳极,大量铀以枝晶形式在不锈钢阴极沉积,其他锕系元素及剩余铀留在熔盐中,待下一工艺单元回收^[5]。电解精炼设备可采用刮刀抑制铀枝晶的生长^[6],抑或使用石墨阴极代替不锈钢阴极,实现铀产物的自脱落^[7]。乏燃料元素组成复杂,为提高铀的阴极收率,应控制合适的电位使其他元素留在熔盐中,不随铀在阴极沉积。该过程于电解精炼设备中进行,内部反应不易直观监测。通过建立数学模型,计算得到容器中的物料及电流电势变化,能够有力支撑实际工程应用的开展,为实验的进行提供技术支持。在利用有限元软件求解方面, Srihari 等^[8]基于 COMSOL 仿真软件的电化学、物质传递以及数学模块,建立了液态镅阳极、固体阴极以及熔盐中物料变化的数学模型,计算铀钚在电极侧及熔盐中的物料变化,结果与实验数据吻合良好。液态镅阳极收集阳极篮脱落的乏燃料可以再次进行电解精炼,但液态镅挥发易

造成镅蒸汽污染。Bae 等^[9]基于 ANSYS CFX 有限元软件计算边界层厚度,根据 REFIN 电化学分析模块计算得到 U、Np、Pu 的阴极沉积质量与熔盐中的浓度变化,但并未考虑元素在阳极的溶解过程。Choi 等^[10]基于 REFIN 模型以及流体力学模块建立了 Mark-IV 电解精炼设备的三维模型,分析了转速对于熔盐中铀离子浓度以及电流密度的影响。随着转速增大,电极侧离子浓度梯度增大,电流密度增大,有利于电极反应的进行。在数值求解方面, Ghosh 等^[11]基于热力学平衡开发了计算机代码 PRAGAMAN,计算了使用液态电极进行铀钚元素电解精炼情况下,各元素在电极侧以及熔盐中的组分分布,但该代码无法得出各元素分电流的变化规律。Zhang^[12-13]基于电化学热力学、物质传递方程及动力学公式建立了电解精炼过程的数学模型,分析了不同传质系数对于液态镅阳极物料分布随时间变化的影响,并探究了该数学模型对于不同电极组成的适用性。Hoover 等^[14-15]基于高斯牛顿优化方法,通过求解电流电势以及物质传递等多个公式组成的未知方程组,得到了熔盐中不同初始铀离子浓度下各元素的分电流曲线,然而该模型无法正确使用过电位。Sitompul 等^[16]基于内迭代方法求解物质传递偏微分方程,结合 Butler-Volmer 方程建立了电解精炼过程模型,探究了不同标准电极电势、活度系数

对于该模型的灵敏度影响,可进一步深入研究不同因素对于电解精炼反应进程的影响。对于电极组成为乏燃料阳极与固体阴极的电解精炼过程,上述研究未深入探索不同参数对于电极电势、分电流、电极侧物料分布及熔盐中物料浓度随时间变化的影响。

U-Pu-Zr三元合金燃料增殖比高、能量密度大,是未来快堆燃料的发展方向。作为燃料组元,U、Pu、Zr三种元素在乏燃料中占比高,本工作拟以U-Pu-Zr三元合金为模拟料,基于电化学理论及向后差分法建立电解精炼过程数学模型,探究不同传质系数及熔盐中初始铀离子浓度对于电解精炼过程的影响,探讨不同条件下电极电势、各元素分电流以及熔盐中和电极侧物料分布随时间的变化情况,为工艺和设备设计提供参考。

1 数学模型的构建

电解精炼可划分为元素在阳极溶解、熔盐中物料的传输以及元素在阴极沉积三个过程。该过程主要涉及电极侧的电化学热力学、熔盐中的物质传递以及电极侧与熔盐中的物料变化动力学过程,建立数学模型如下。

1.1 电化学热力学

元素在电极表面发生的反应为:



其中:O表示氧化物,R表示还原物,e指代电子, n 表示转移的电子数。Nernst方程(式(2))可以描述电极电势与参与电极反应各物质活度之间的关系。

$$E^{\text{eq}} = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \right) \quad (2)$$

其中: E^{eq} ,电极电势,V; E^{\ominus} ,电极的标准电势,V; R ,气体常数,取8.314 J/(mol·K); T ,温度,K; F ,法拉第常数,取96 485 C/mol; a_{O} ,氧化物的活度; a_{R} ,还原物的活度。本工作中模型使用的电极均为固体电极,U、Pu、Zr元素的活度为1。则上述方程可简化为式(3)。

$$E^{\text{eq}} = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{O}} \quad (3)$$

通常元素的活度系数未知,难以采用活度计算电极电势。采用表观电势替代标准电势,则电极电势的表达式为式(4)。

$$E^{\text{eq}} = E^{\text{ap}} + \frac{RT}{nF} \ln X_{\text{O}}^{\text{ms}} \quad (4)$$

其中: E^{ap} 为表观电势,本模型中各元素的表观电势通过文献[13]计算得到; X_{O}^{ms} 为元素在电极表面熔盐侧的摩尔分数,计算如式(5)。

$$X_{\text{O}}^{\text{ms}} = \frac{c_{\text{O}}^{\text{ms}}}{\rho^{\text{ms}}/m^{\text{ms}}} \quad (5)$$

其中: c_{O}^{ms} ,元素在电极表面熔盐侧的浓度, mol/cm³; ρ^{ms} ,熔盐的密度, g/cm³; m^{ms} ,熔盐的摩尔质量, g/mol。在电极表面发生半反应的元素产生的电势差相同,等于电极电势。控制方程可表示为式(6)、(7)。

$$E_{\text{a}} = E_{i,\text{a}} = E_{j,\text{a}} \cdots \cdots = E_{N,\text{a}} \quad (6)$$

$$E_{\text{c}} = E_{i,\text{c}} = E_{j,\text{c}} \cdots \cdots = E_{N,\text{c}} \quad (7)$$

其中:a、c分别表示阳极侧与阴极侧; i 、 j 、 N 表示单个元素,如铀、钚、锆。

1.2 物质传递与电流

在固体电极与熔盐相界面,元素的物质传递摩尔通量可用式(8)、(9)表示[12]。

$$N_{i,\text{a}}^{\text{ms}} = -A_{\text{a}} K_{i,\text{a}}^{\text{ms}} (c_{i,\text{b}}^{\text{ms}} - c_{i,\text{s,a}}^{\text{ms}}) \quad (8)$$

$$N_{i,\text{c}}^{\text{ms}} = A_{\text{c}} K_{i,\text{c}}^{\text{ms}} (c_{i,\text{b}}^{\text{ms}} - c_{i,\text{s,c}}^{\text{ms}}) \quad (9)$$

其中:ms表示熔盐, i 表示元素种类,a表示阳极侧,c表示阴极侧,s表示电极与熔盐相界面,b表示本体溶液; $N_{i,\text{c}}^{\text{ms}}$ 和 $N_{i,\text{a}}^{\text{ms}}$ 分别表示元素在阴阳极与熔盐相界面处的通量, mol/s; A_{c} 和 A_{a} 分别为阴阳极面积, cm²; $K_{i,\text{c}}^{\text{ms}}$ 和 $K_{i,\text{a}}^{\text{ms}}$ 分别为元素在阴极侧和阳极侧的传质系数, cm/s; $c_{i,\text{b}}^{\text{ms}}$ 为元素在熔盐中的本体浓度, mol/cm³; $c_{i,\text{s,c}}^{\text{ms}}$ 和 $c_{i,\text{s,a}}^{\text{ms}}$ 分别为元素在阴阳极与熔盐界面处的表面浓度, mol/cm³。

由于元素在界面处的物质传递而产生的电流可用式(10)、(11)表示。

$$I_{i,\text{a}} = nFN_{i,\text{a}}^{\text{ms}} \quad (10)$$

$$I_{i,\text{c}} = nFN_{i,\text{c}}^{\text{ms}} \quad (11)$$

其中: $I_{i,\text{a}}$ 和 $I_{i,\text{c}}$ 分别为各元素的阳极和阴极电流。各元素产生的分电流之和等于电极施加的总电流 I ,阴阳极电流(I_{a} 、 I_{c})相等,用式(12)表示它们之间的关系。

$$I_{\text{a}} = \sum_1^N I_{i,\text{a}} = I_{\text{c}} = \sum_1^N I_{i,\text{c}} = I \quad (12)$$

1.3 物料变化动力学方程

元素浓度在本体溶液中随时间的变化可用微分方程(式(13))表示。

$$\frac{dc_{i,b}^{ms}}{dt} = \frac{I_{i,a} - I_{i,c}}{n_i F V_{ms}} \quad (13)$$

其中: V_{ms} , 熔盐体积, cm^3 。物质在不同电极溶解和沉积的量随时间(t)的变化可表示为式(14)。

$$\frac{dM_i}{dt} = \frac{I_i}{n_i F} \quad (14)$$

其中 M_i 表示不同元素在电极侧的物质的量, mol。

2 数学过程模拟求解

乏燃料电解精炼过程数学模型依托计算机编程完成。首先输入操作温度、电流大小、熔盐物料组成、燃料成分及其在熔盐中的传质系数, 假设各元素在阴极侧与熔盐界面处的浓度为 0, 由式(15)计算阴极允许最大电流($I_{c,max}$)。

$$I_{c,max} = \sum_1^N n_i F K_{i,c}^{ms} c_{i,b}^{ms} \quad (15)$$

若电解精炼过程输入电流大于阴极允许最大电流, 将发生要求过程之外的电化学反应, 应增大元素在熔盐中的初始浓度或降低施加电流以保证电解精炼过程的进行。

电流满足条件后, 输入或计算得到电极几何数据、乏燃料阳极组成及元素性质、熔盐组成及性质。算法流程描述如下: 1) 限定各电极电势的合理取值范围, 取中间值假定为电极电势。基于式(3)—(5)、(8)—(11)计算各元素在熔盐电极侧的浓度以及分电流, 根据电流控制方程(式(12))反向利用二分法拟合逼近电极电势; 2) 通过向后差分法离散物料变化微分方程, 得到各元素下一时间步长在熔盐中浓度及电极侧的物质的量; 离散熔盐中浓度方程为式(16):

$$\frac{c_{i,b,t+1}^{ms} - c_{i,b,t}^{ms}}{\Delta t} = \frac{I_{i,a,t} - I_{i,c,t}}{n_i F V_{ms}} \quad (16)$$

其中: Δt 表示时间步长, s; 离散电极侧物料的量(M)变化方程为式(17)、(18):

$$\frac{M_{i,a,t+1} - M_{i,a,t}}{\Delta t} = \frac{I_{i,a,t}}{n_i F} \quad (17)$$

$$\frac{M_{i,c,t+1} - M_{i,c,t}}{\Delta t} = \frac{I_{i,c,t}}{n_i F} \quad (18)$$

3) 增加一个时间步长, 当下传质系数变化采用线性函数拟合, 阳极面积变化采用指数函数拟合^[15], 返回步骤 1); 4) 程序在达到设定时间时停止, 输出不同电极电势、各元素分电流以及元素在熔盐中浓度和电极侧的物料变化, 结束程序。

3 结果与讨论

选用日本中央电力研究所(CRIEPI)的实验数据确定模拟的输入条件^[17]。该研究所采用阳极组分为 U-20%(质量分数, 下同)Pu-10%Zr 的 9.6 g 三元合金, 阴极材质为固体不锈钢。电解精炼设备中放入 1 kg 熔融电解质, 包含 U、Pu、Zr 的初始质量分数(w_0)分别为 0.73%、3.1%、0.003%。在 0.4 A 恒电流强度下, 采用恒温 753 K 模拟电解精炼过程。其余输入参数与实验条件相同, 所需物性参数通过计算或文献^[12-13,17-20]得到, 结果列入表 1, 其中各元素表观电势以 Cl_2/Cl^- 为参比电极。

表 1 753 K 下 U、Pu、Zr 元素的物性参数

Table 1 Physical property parameters of U, Pu and Zr elements at 753 K

物性参数	数值
ρ^{ms} (g/cm^3)	1.628 9 ^[13]
$E_{\text{U}^{3+}/\text{U}}^{\text{ap}}$ (V, vs. Cl_2/Cl^-)	-2.500 7 ^[18]
$E_{\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}}^{\text{ap}}$ (V, vs. Cl_2/Cl^-)	-2.769 9 ^[12]
$E_{\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}}^{\text{ap}}$ (V, vs. Cl_2/Cl^-)	-2.159 6 ^[20]
$K_{\text{U}^{3+}}^{ms}$ (cm/s)	0.001 9 ^[13]
$K_{\text{Pu}^{3+}}^{ms}$ (cm/s)	0.006 2 ^[13]
$K_{\text{Zr}^{4+}}^{ms}$ (cm/s)	0.001 6 ^[19]
$D_{\text{U}^{3+}}^{ms}$ (cm^2/s)	$1.264 7 \times 10^{-5}$ ^[13]
$D_{\text{Pu}^{3+}}^{ms}$ (cm^2/s)	$7.336 1 \times 10^{-5}$ ^[13]
$D_{\text{Zr}^{4+}}^{ms}$ (cm^2/s)	$9.708 4 \times 10^{-6}$ ^[13]
$c_{\text{U},b}^{ms}$ (mol/mL)	$2.141 9 \times 10^{-4}$ ^[17]
$c_{\text{Pu},b}^{ms}$ (mol/mL)	$9.095 9 \times 10^{-4}$ ^[17]
$c_{\text{Zr},b}^{ms}$ (mol/mL)	$8.802 5 \times 10^{-7}$ ^[17]
$M_{\text{U},a}$ (mol)	0.028 2 ^[17]
$M_{\text{Pu},a}$ (mol)	0.008 0 ^[17]
$M_{\text{Zr},a}$ (mol)	0.010 5 ^[17]
A_a (cm^2)	5.398 5 ^[17]
A_c (cm^2)	47.783 6 ^[17]
V_{ms} (cm^3)	613.919 3 ^[17]

注: ρ^{ms} , 熔盐密度; $E_{i^{n+}/i}^{\text{ap}}$, 表观电势; $K_{i^{n+}}^{ms}$, 离子在熔盐中的传质系数; $D_{i^{n+}}^{ms}$, 离子在熔盐中的扩散系数; $c_{i,b}^{ms}$, 元素在熔盐中的初始浓度; $M_{i,a}$, 元素在阳极的物质的量; A_a 、 A_c , 阴阳极表面积; V_{ms} , 熔盐体积; 其中 i 指单个元素

3.1 传质系数对电化学性能及物料变化的影响

在实际工况中, 搅拌装置通过增强对流可扩大传质系数。将铀的传质系数设置为 0.5×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} 、 2.0×10^{-3} cm/s 和 5.0×10^{-3} cm/s 。Pu、Zr 元

素的传质系数可根据式(19)得到^[13]。

$$K_i^{ms} = K_U^{ms} \left(\frac{D_i^{ms}}{D_U^{ms}} \right)^{0.670} \quad (19)$$

假设反应时间为 600 min, 分析不同传质系数

对电解精炼过程的影响, 并将结果示于图1—6。在模拟过程中, 阳极合金不断溶解, 面积变化采用前述指数函数拟合, 模拟过程中假设固体阴极面积不随时间变化。

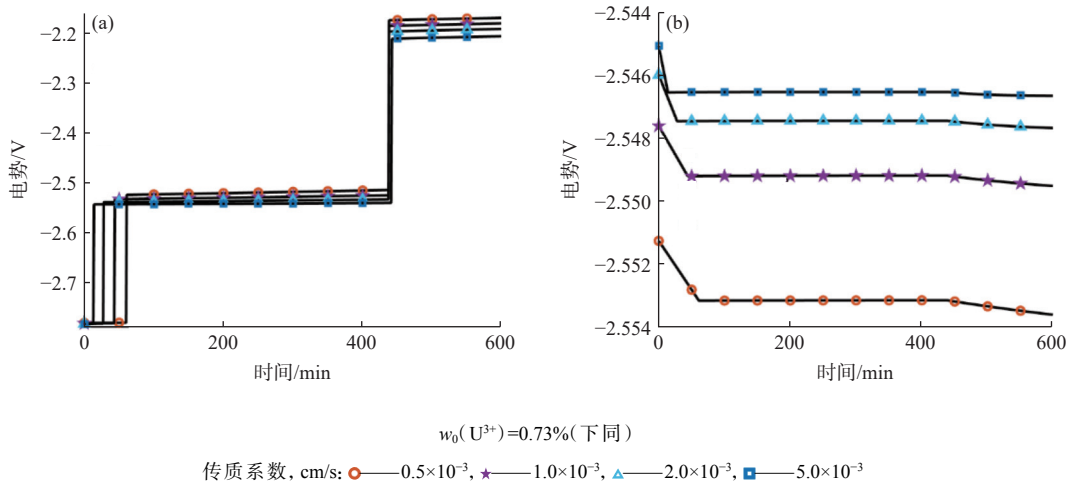


图1 不同传质系数下阳极(a)、阴极(b)电极电势

Fig. 1 Electrode potential of anode(a) and cathode(b) under different mass transfer coefficients

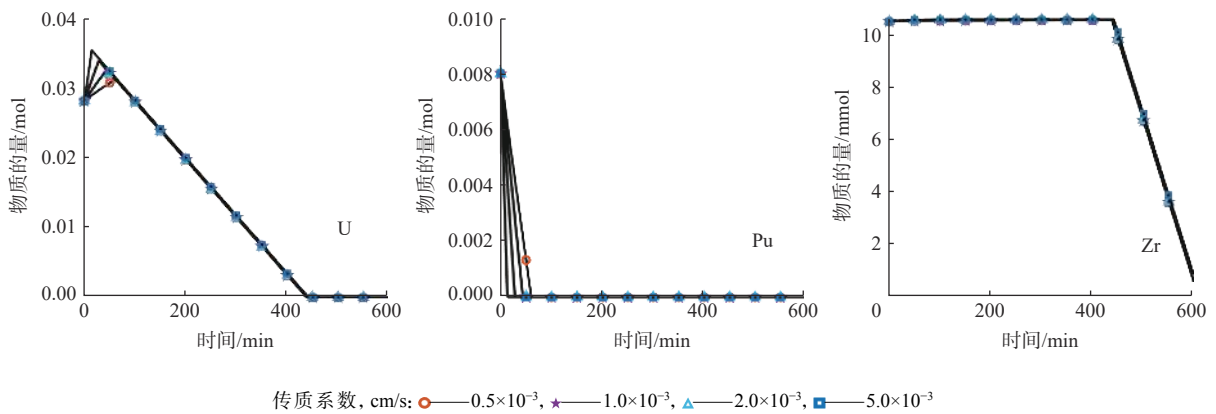


图2 不同传质系数下阳极元素物料变化

Fig. 2 Variation of amount of anode elements with mass transfer coefficients

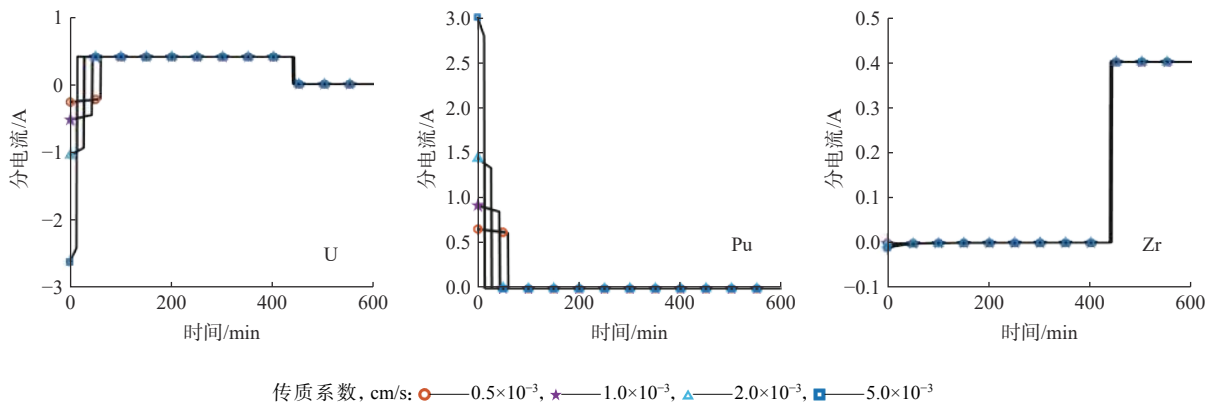


图3 不同传质系数下阳极元素分电流

Fig. 3 Partial current of anode elements under different mass transfer coefficients

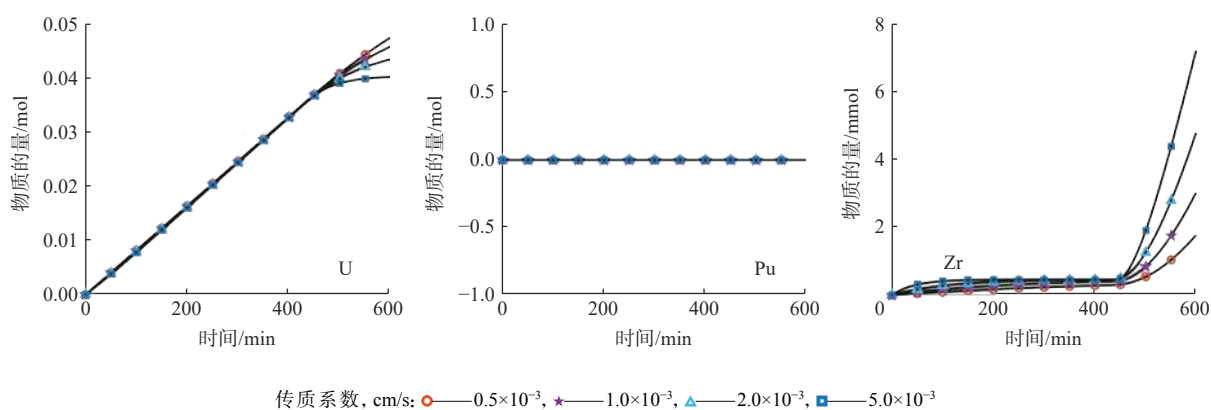


图4 不同传质系数下阴极元素物料变化

Fig. 4 Variation of cathode elements with mass transfer coefficients

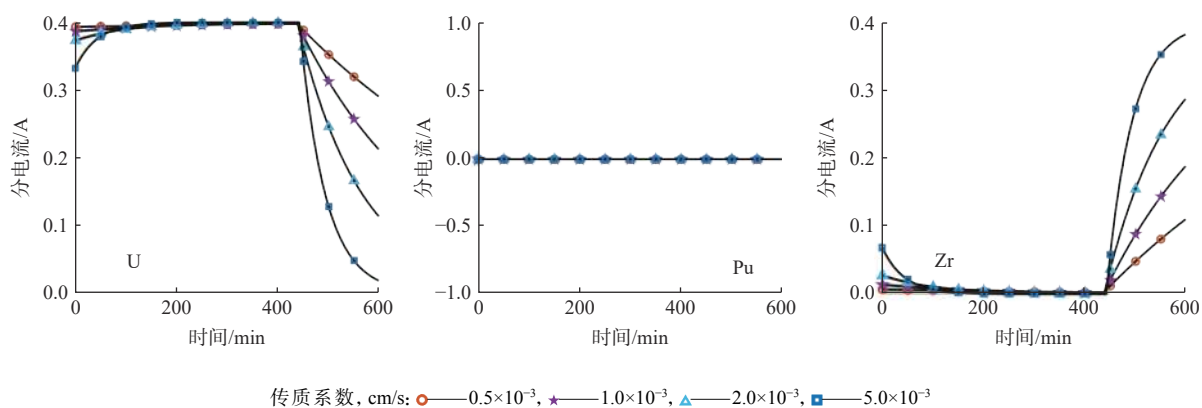


图5 不同传质系数下阴极元素分电流

Fig. 5 Partial current of cathode elements under different mass transfer coefficients

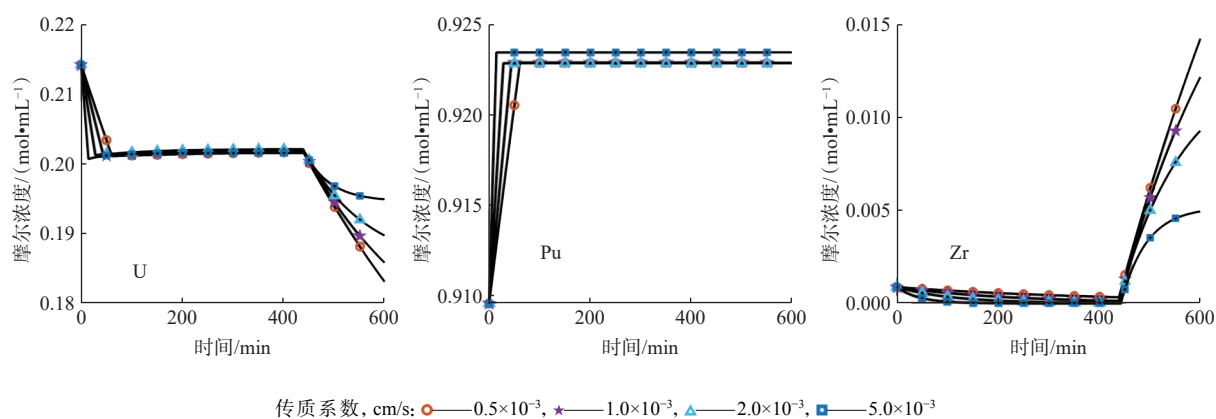


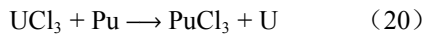
图6 不同传质系数下熔盐中的元素浓度变化

Fig. 6 Variation of concentration of elements in molten salt with mass transfer coefficients

不同传质系数下电极电势的变化示于图1。由图1可知:随着传质系数的增大,阳极电势整体呈现下降趋势,阴极电势整体呈现上升趋势,电极之间的电势差减小。在相同的条件下,增大传质系数能够减小电能的消耗。由于三元合金中的Pu与熔盐中的 UCl_3 发生置换反应,存在的电荷转移使初始阶段阳极电势低于阴极。

不同传质系数下阳极元素的物料变化示于图2。由图2可知:传质系数对于阳极元素物料变化的影响主要体现在Pu溶解阶段。三元合金在阳极溶解的顺序为Pu、U、Zr,与各元素在固体电极的表观电势顺序一一对应。Pu在阳极溶解的过程一部分由电化学驱动发生,一部分由于Pu在固体电极的表观电势为 -2.77 V ,远小于U的

表观电势-2.50 V, Pu 与熔盐中的 U 发生原位置换, 溶解到熔盐中。化学反应如式(20)^[21]。



熔盐中的 U 被原位置换至阳极, 产生数值为负的阳极电流作为 Pu 溶解的补偿电流, 物质的量增大。随着传质系数的增加, Pu 溶解速率加快, 置换 U 的速率加快。不同传质系数下, U 均在同一时刻全部溶解到熔盐中, Zr 溶解速率大小与传质系数无关。

不同传质系数下阳极元素分电流变化示于图3。由图3可知: 增大传质系数, U、Pu 置换反应的分电流绝对值增大, 对应图2的反应速率加快。Pu 完全溶解后, U 的分电流等于施加电流。U 完全溶解后, 施加电流全部用于 Zr 的溶解。不同传质系数下 Zr 分电流无明显变化。

不同传质系数下阴极元素物料变化示于图4。由图4可知: 对于不同传质系数, 阴极还原 Pu 的物质的量为 0, Pu 不发生沉积。在 U 完全溶解前, 阴极主要发生 U 的沉积, 沉积的物质的量与时间成正比。U 在阳极全部溶解后, 增大传质系数会导致 U 在阴极沉积的速率变慢。同时, 增大传质系数会增大 Zr 在阴极的沉积质量。

不同传质系数下阴极元素分电流变化示于图5。由图5可知: Pu 在阴极的分电流为 0, 与图4中 Pu 不在阴极沉积相吻合。传质系数的增大使 U 在阴极的分电流降低, Zr 在阴极的分电流增大。U 在阳极全部溶解之后, 增大传质系数会大幅增加 Zr 在阴极沉积的分电流, 在实际操作中为增大 U 的收率应尽量避免 Zr 溶解现象的发生。

不同传质系数下熔盐中的元素物料浓度示于图6。由图6可知: Pu 完全溶解于熔盐后, 在熔盐中的摩尔浓度不发生变化。传质系数增大, 熔盐中 Pu 浓度增大的速率加快。熔盐中 U 浓度出现两次降低过程, 前者由于 Pu 与熔盐中 U 的置换反应, 后者由于 U 在阳极全部溶解, 继续在阴极沉积将消耗熔盐中的 U。在整个电解精炼过程中, 增大传质系数将导致熔盐中的 U 浓度增大, Zr 浓度减小, 不利于增加 U 在阴极的收率。

3.2 熔盐中初始铀离子浓度对电化学性能及物料变化的影响

持续的反应进程会改变熔盐中铀离子(U³⁺)的浓度, 为探究不同的 U³⁺浓度对电解精炼过程的影响, 将熔盐中初始 U³⁺质量分数(w₀(U³⁺))设置为 1.5%、1.0%、0.73%、0.5%、0.25%、0.1% 和 0.073%。假设反应时间为 600 min, U 的传质系数为 1.9×10⁻³ cm/s, 其余条件与文献[7]一致。结果示于图7—12。

熔盐中不同初始铀离子浓度下电极电势的变化示于图7。由图7可知: 随着熔盐中初始铀质量分数降低, 阴阳极电势下降。当熔盐中初始铀质量分数为 0.1% 和 0.073% 时, 阴极电势有较为明显的下降, 不断接近 Pu 的表观电势。当 U³⁺质量分数为 0.073% 时, 反应 45 min 后阴极电势低于 Pu 表观电势。

熔盐中不同初始铀离子浓度下阳极元素的物料变化示于图8。由图8可知: 熔盐中初始铀离子浓度降低, Pu 完全溶解所需的时间增加, 溶解速率降低; 在 Pu 溶解阶段, 熔盐中初始铀离子浓

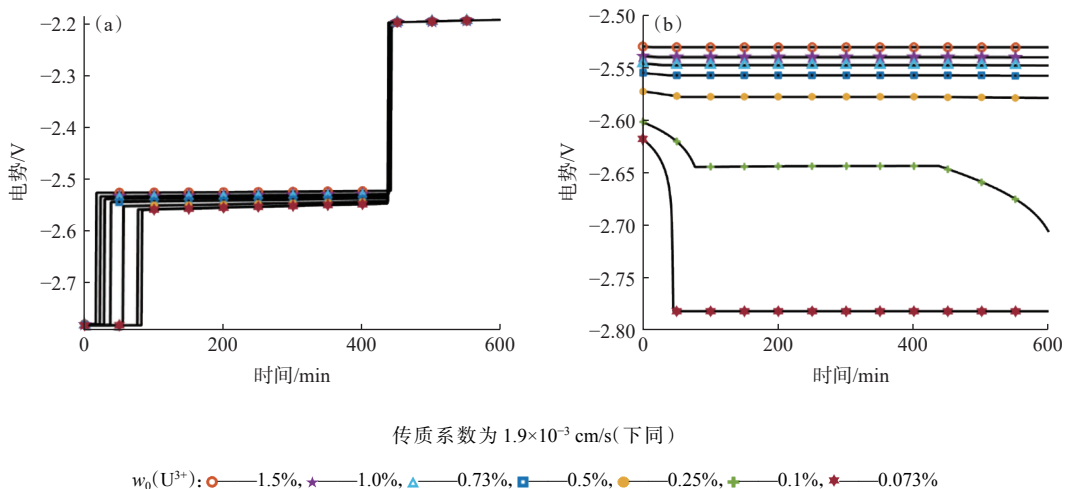


图7 不同初始铀离子浓度下阳极(a)、阴极(b)电极电势

Fig. 7 Electrode potential of anode(a) and cathode(b) under different initial concentrations of uranium

度越低,被置换出的U物质的量越少,且置换速率减缓;U完全溶解的时间与熔盐中初始铀离子浓度大小无关。同时,熔盐中初始铀离子含量不影响阳极Zr溶解的进程。

熔盐中不同初始铀离子浓度下阳极元素的分电流变化示于图9。由图9可知:熔盐中初始铀

离子浓度主要影响Pu溶解阶段U、Pu的分电流强度。当熔盐中初始铀离子浓度降低时,Pu溶解时的电流在0.5~2.5 A范围内下降,U的分电流绝对值随之减小。Zr阳极分电流大小不随熔盐中初始铀离子浓度变化。

熔盐中不同初始铀离子浓度下阴极元素物

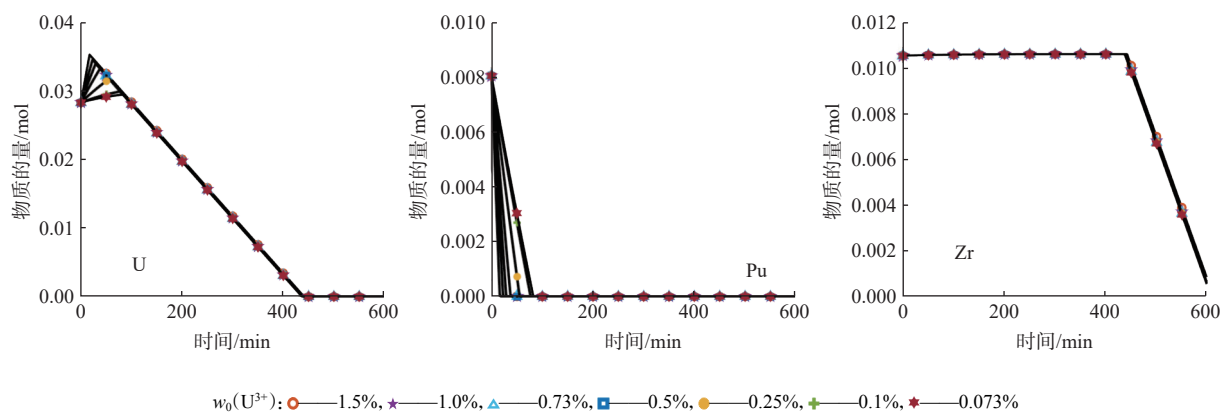


图8 不同初始铀离子浓度下阳极元素物料变化

Fig. 8 Variation of amount of anode elements with initial concentrations of uranium

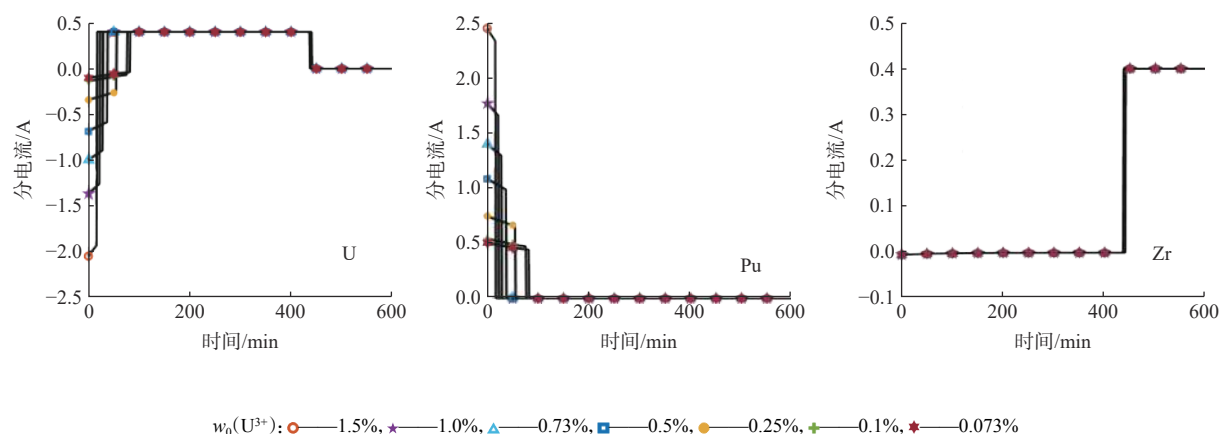


图9 不同初始铀离子浓度下阳极元素分电流

Fig. 9 Partial current of anode elements under different initial concentrations of uranium

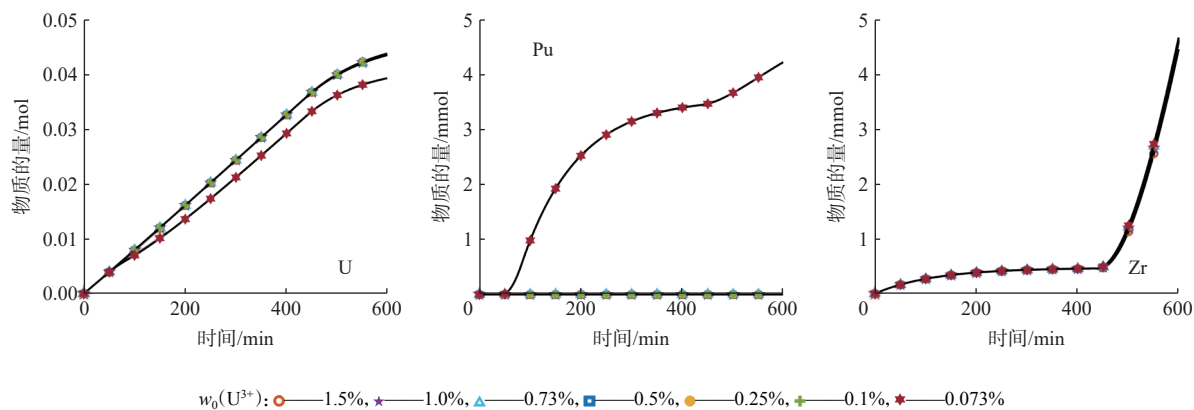


图10 不同初始铀离子浓度下阴极元素物料变化

Fig. 10 Variation of amount of cathode elements with initial concentrations of uranium

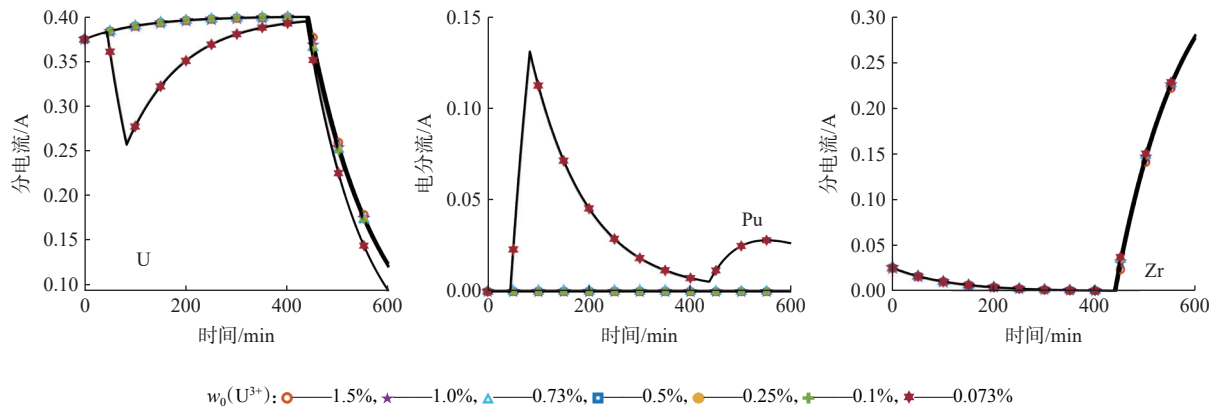


图 11 不同初始铀离子浓度下阴极元素分电流

Fig. 11 Partial current of cathode elements under different initial concentrations of uranium

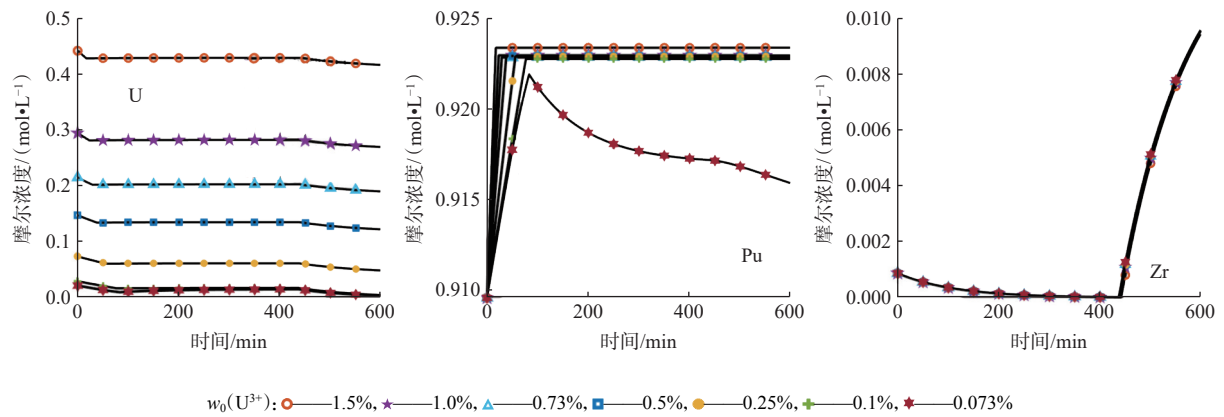


图 12 不同初始铀离子浓度下熔盐中的元素变化

Fig. 12 Variation of concentration of elements in molten salt with initial concentrations of uranium

料变化示于图 10。由图 10 可知,在熔盐中初始铀离子浓度高于一定值时,其浓度大小不影响阴极物料沉积的进程。在本工况下,当熔盐中初始铀离子质量分数降低至 0.073% 时, Pu 在第 47 min 时开始在阴极沉积。在 U 完全溶解之前, Pu 在阴极沉积的速率不断降低。在 Zr 溶解阶段, Pu 的沉积速率增大。相应地,在该初始铀离子浓度下,阴极沉积的 U 较其他浓度下降低。不同的初始铀离子浓度对 Zr 阴极沉积的物料变化无影响。

熔盐中不同初始铀离子浓度下阴极元素的分电流变化示于图 11。由图 11 可知:当熔盐中初始铀离子质量分数在 0.1%~1.5% 时,阴极各元素分电流无明显变化;当铀离子质量分数为 0.073% 时,阴极 U 分电流自第 46 min 开始下降,至第 84 min 时降至最小值,该时刻对应 Pu 在阳极完全溶解时刻(图 8);之后 U 分电流逐渐升高,在 U 完全溶解后下降;Pu 的分电流自 46 min 开始从 0 增加,至 84 min 时达到最大值,之后不断下降直至 U 在阳极完全溶解(图 8),在 Zr 开始溶解阶段

继续增大。Pu 开始沉积的时刻需要满足阴极电势小于其表观电势,之后 U 和 Pu 共沉积并存在竞争关系^[22]。Pu 溶解阶段其阴极沉积分电流不断增大,阴极 U 分电流随着 U 的溶解不断增大。熔盐中初始铀离子浓度不影响阴极 Zr 元素的分电流。

熔盐中不同初始铀离子浓度下熔盐中的元素物料变化示于图 12。由图 12 可知,随着反应的进行,不同条件下熔盐中铀离子浓度随时间变化趋势相同,分别在电解精炼初期及后期浓度下降,对应 Pu、Zr 在阳极的溶解阶段(图 8)。当熔盐中初始铀质量分数为 0.073% 时,在电解精炼初期由于 Pu 在阳极溶解,熔盐中 Pu 浓度增加,之后由于 Pu 全部在阳极溶解且在阴极不断沉积(图 8、10),导致熔盐中 Pu 浓度下降。当熔盐中 $w_0(U^{3+}) > 0.073%$ 时, Pu 全部溶解于熔盐,不发生沉积(图 10),熔盐中 Pu 浓度增至一定值后保持不变。而熔盐中 Zr 浓度变化与初始熔盐中铀离子浓度大小无关。

4 结 论

基于电化学原理和向后差分法建立了U-Pu-Zr三元合金电解精炼数学模型,计算了不同条件下电极电势、各元素分电流及物料组分随时间的变化。

(1)传质系数主要影响多元素同时溶解、沉积的过程,增大传质系数可减少电能损耗。Pu的溶解及Zr的沉积与传质系数呈正相关,当熔盐中存在Zr离子时,增大传质系数不利于U沉积。

(2)熔盐中初始铀离子浓度对铀产品的收率和净化效果影响显著。在本研究条件下,当熔盐中初始铀离子质量分数低至0.073%时,阴极电位低于Pu的表观氧化还原电位,Pu在阴极发生还原,与U共沉积并呈现竞争关系。

参考文献:

- [1] 徐銖.我国快堆技术发展的现状和前景[J].*中国工程科学*,2008,10(1):70-76.
- [2] 林如山,何辉,唐洪彬,等.我国乏燃料干法后处理技术研究现状与发展[J].*原子能科学技术*,2020,54(增刊 1):115-125.
- [3] 刘学刚.乏燃料干法后处理技术研究进展[J].*核化学与放射化学*,2009,31(增刊 1):35-44.
- [4] 唐浩,任一鸣,邵浪,等.熔盐电解法乏燃料干法后处理技术研究进展[J].*核化学与放射化学*,2017,39(6):385-396.
- [5] Yoo T S, Vaden D. A new inventory tracking method for Mark-V electrorefiner[J]. *Ann Nucl Energy*, 2019, 128: 406-413.
- [6] Kim J G, Lee S J, Park S B, et al. High-throughput electrorefining system with graphite cathodes and a bucket-type deposit retriever[J]. *Procedia Chem*, 2012, 7: 754-757.
- [7] Tomczuk Z, Ackerman J P, Wolson R D, et al. Uranium transport to solid electrodes in pyrochemical reprocessing of nuclear fuel[J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(12): 3523-3528.
- [8] Srihari B K, Agarwal S, Reddy B P, et al. Modeling the molten salt electrorefining process for spent metal fuel using COMSOL[J]. *Sep Sci Technol*, 2015: 2276-2283.
- [9] Bae J, Nam H O, Yi K W, et al. Numerical assessment of pyrochemical process performance for PEACER system[J]. *Nucl Eng Des*, 2010, 240(6): 1679-1687.
- [10] Choi S, Park J, Kim K R, et al. Three-dimensional multispecies current density simulation of molten-salt electrorefining[J]. *J Alloys Comp*, 2010, 503(1): 177-185.
- [11] Ghosh S, Reddy B P, Nagarajan K, et al. Pragaman: a computer code for simulation of electrotransport during molten salt electrorefining[J]. *Nucl Technol*, 2010, 170(3): 430-443.
- [12] Zhang J. Kinetic model for electrorefining, part I: model development and validation[J]. *Prog Nucl Energy*, 2014, 70: 279-286.
- [13] Zhang J. Kinetic model for electrorefining, part II: model applications and case studies[J]. *Prog Nucl Energy*, 2014, 70: 287-297.
- [14] Hoover R O, Phongikaroon S, Li S, et al. A computational model of the mark-IV electrorefiner: phase I: fuel basket/salt interface[J]. *J Eng Gas Turbines Power*, 2009, 131(5): 941-946.
- [15] Hoover R O, Phongikaroon S, Simpson M F, et al. Development of computational models for the Mark-IV electrorefiner: effect of uranium, plutonium, and zirconium dissolution at the fuel basket-salt interface[J]. *Nucl Technol*, 2010, 171(3): 276-284.
- [16] Sitompul Y P, Shin H S, Park S H, et al. Study on the time-dependent simulation and input parameter sensitivity of spent nuclear fuel electrorefining[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 299(3): 1241-1253.
- [17] Koyama T, Kinoshita K, Inoue T, et al. Study of molten salt electrorefining of U-Pu-Zr alloy fuel[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2002, 39(sup3): 765-768.
- [18] Masset P, Konings R J M, Malmbeck R, et al. Thermochemical properties of lanthanides(Ln=La, Nd) and actinides(An=U, Np, Pu, Am) in the molten LiCl-KCl eutectic[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 344(1-3): 173-179.
- [19] 肖益群,王有群,林如山,等.LiCl-KCl熔盐中Zr(IV)于Mo电极上的电化学行为[J].*核化学与放射化学*,2018,40(2): 100-104.
- [20] Ahluwalia R K, Hua T Q, Geyer H K. Removal of zirconium in electrometallurgical treatment of experimental breeder reactor II: spent fuel[J]. *Nucl Technol*, 2001, 133(1): 103-118.
- [21] Johnson I. The thermodynamics of pyrochemical processes for liquid metal reactor fuel cycles[J]. *J Nucl Mater*, 1988, 154(1): 169-180.
- [22] 衣峰,周文涛,王德忠.乏燃料熔盐电解后处理动力学模型研究[J].*无机盐工业*,2022,54(11):45-51.