УДК 621.039.59

Гаязов А.З., Лещенко А.Ю., Шамсутдинов Р.Н.
ООО Научно-производственная фирма «Сосны»

Gayazov A.Z., Leshchenko A.Y., Shamsutdinov R.N.
Sosny Research&Development Company

КОНЦЕПЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА НИТРИДНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

CONCEPT OF MATHEMATICAL MODEL FOR ELECTROREFINING SPENT NITRIDE FUEL

Аннотация: в статье приведены анализ концепции математической модели электролиза ОЯТ и пример тестового расчета согласно разработанному алгоритму. Исследование данной математической модели является первоначальным этапом разработки, результаты которого будут использованы для дальнейшего построения математической модели процесса электролиза нитридного ОЯТ.

Abstract: analysis of the concept of the mathematical model for electrorefining spent nuclear fuel and example of test calculation according to the developed algorithm are provided in the article. The research of this mathematical model is the first development stage. Its results will be used for subsequent construction of the mathematical model for electrorefining spent nitride fuel.

Ключевые слова: математическая модель, электролиз, ОЯТ, уравнение Нернста, закон Фика, кинетические уравнения.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых задач в рамках проекта «Прорыв» является переработка нитридного ОЯТ реактора БРЕСТ-ОД-300, которую предполагается производить пирохимическими методами в сочетании с гидрометаллургическими методами. Нитридное топливо после операции снятия оболочки твэла поступает на стадию электрохимического отделения урана и плутония от продуктов деления в виде таблеток и их фрагментов. Основным аппаратом на данной стадии является электролизер. Анодом и катодом является жидкий кадмий, а в качестве электролита используется расплав смеси солей 3LiCl-2KCl. Электролизер предназначен для переработки таблеток смешанного уран-плутониевого нитридного ОЯТ в расплавленных хлоридных солях и выделения на катоде металлического урана и плутония, очищенных от продуктов деления. В процессе анодного растворения ОЯТ при температуре 723-823 К продукты деления, находящиеся в солевом электролите, ведут себя по-разному: «благородные» продукты деления накапливаются в анодном остатке, а щелочные, щелочноземельные и большая часть редкоземельных элементов остаются в электролите (в основном, в виде хлоридов). Помимо этого в процессе электролиза нитрид-

ного ОЯТ также выделяются газообразные продукты (криптон, ксенон, азот и другие), аэрозоли.

В связи со сложностью исследуемого процесса электролиза нитридного ОЯТ возникает необходимость в разработке математической модели, позволяющей оптимизировать технологический процесс электрохимического растворения.

Целью данной статьи является анализ концепции математической модели электролиза ОЯТ, предложенной в статье [1], и тестовый пример расчета согласно разработанному алгоритму.

1. Описание конструкции электролизера.

Электролизер для электрохимического растворения нитридного ОЯТ представляет собой систему «тигель в тигле» – это цилиндрическая емкость, разделенная на два концентрических отделения, предназначенных для жидкометаллических электродов (рис. 1).

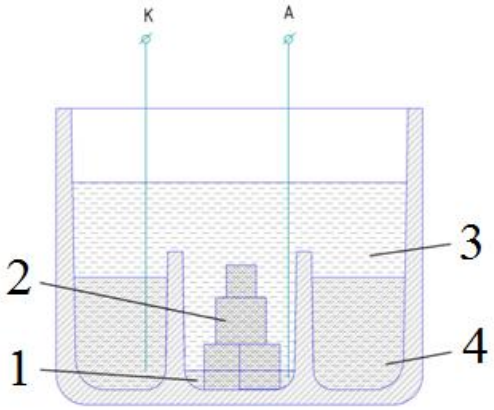

Рисунок 1. Общая схема электролизера
1 – анодный кадмий, 2 – нитридное ОЯТ, 3 – электролит, 4 – катодный кадмий

Анод расположен в центральном цилиндрическом отделении и представляет собой загрузку из таблеток нитридного ОЯТ, которая погружена в небольшой слой жидкого анодного кадмия, который используется для токоподвода. Во втором кольцевом отделении находится жидкий катодный кадмий. Поверх слоев жидкометаллических электродов емкость заполнена электролитом 3LiCl-2KCl. Общая концепция электролизера непрерывного действия предполагает постоянный отвод и подпитку катодного кадмия, периодическую очистку анодного кадмия и электролита, которые после регенерации снова возвращаются в электролизер. Токоподводы к катодному и анодному кадмию выполняются из нержавеющей стали.

2. Основные положения математической модели электролиза нитридного ОЯТ.

В рассматриваемой математической модели описывается квазистационарный массоперенос компонентов через диффузионные слои электролита и электрода при включении тока электролиза, когда можно считать, что в определенном небольшом промежутке времени скорости массопереноса

компонентов со стороны электролита и электрода постоянны. Применение данного подхода основано на предположении, что концентрации растворяемого и осаждаемого элемента в объемах электролита и электрода изменяются достаточно медленно.

На границе электрод-электролит постоянно происходит обмен заряженными частицами между средами через двойной электрический слой $Ox + n\bar{e} \leftrightarrows Red$. Суммарная скорость процесса определяется разностью скоростей переноса заряда прямого и обратного процессов: $I = \vec{I} - \overleftarrow{I}$, где $\vec{I}$ – скорость прямого процесса (катодного), $\overleftarrow{I}$ – скорость обратного процесса (анодного). При равновесии скорости прямого и обратного переноса равны I=0, и на границе устанавливается равновесный потенциал. В случае жидкого электрода равновесие наблюдается между слоями жидкого металла и солевого электролита, прилегающими к межфазной границе. Это равновесие описывается уравнением Нернста:

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{n_i F} \ln \frac{\gamma_i^{ms} X_{i,s}^{ms}}{\gamma_i^{ed} X_{i,s}^{ed}}, \quad (1)$$

где E_i – потенциал электрода в момент протекания тока электролиза, В;
E_i^0 – стандартный электродный потенциал элемента i, В;
R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К);
n_i – число электронов элемента i, участвующих в электрохимической реакции;
T – температура, К;
F – постоянная Фарадея, 96485,33 Кл/моль;
γ_i^{ms}, γ_i^{ed} – коэффициенты активности элемента i в электролите и электроде, соответственно;
$X_{i,s}^{ms}$, $X_{i,s}^{ed}$ – концентрации элемента i со стороны электролита на границе электрод-электролит и со стороны электрода на границе электрод-электролит, соответственно, мольные доли.

Уравнение (1) можно переписать в следующем виде:

$$E_i = E_i^{ap} + \frac{RT}{n_i F} \ln \frac{\frac{m^{ms}}{\rho^{ms}} C_{i,s}^{ms}}{\frac{m^{Cd}}{\rho^{Cd}} C_{i,s}^{Cd}}, \quad (2)$$

где E_i^{ap} – условный стандартный потенциал, В;
m^{ms}, m^{Cd} – молярные массы электролита и кадмия, г/моль;
ρ^{ms}, ρ^{Cd} – плотности электролита и кадмия, г/см^3.

Основной лимитирующей (самой медленной) стадией электрохимических процессов в расплавленных солях является доставка вещества к фронту электрохимической реакции и отвода образующихся продуктов. Замедление происходит в относительно неподвижном слое расплава –

диффузионном, где перенос реагирующих частиц (ионов) осуществляется в основном диффузией [2]. Миграционной составляющей переноса можно пренебречь, поскольку ток переносится ионами электролита-растворителя, а электропроводность таких солей высока, то есть градиент электрического потенциала в диффузионном слое очень мал. Данное обстоятельство также справедливо и для жидкометаллического электрода. Толщина диффузионного слоя в расплавленных солях, твердых и жидких электродах находится в пределах $(1–5)\times10^{-5}$ см, а двойного электрического слоя $10^{-7}–10^{-6}$ см. Таким образом, в рассматриваемой математической модели величина концентрации элемента у поверхности электрода может быть экстраполирована на его поверхность. Основной движущей силой электрохимического растворения в этом случае является диффузия. За пределами диффузионного слоя в объеме расплава концентрация вещества одинакова в каждой точке расплава за счет принудительного или естественного перемешивания.

Движущей силой диффузионного переноса вещества является разность концентраций вещества в приэлектродном слое и в объеме расплава. Скорость диффузии или поток диффузии в направлении нормали к поверхности электрода выражается первым законом Фика:

$$f_i = -D_i A \frac{\partial C_i}{\partial N}, \qquad (3)$$

где D_i – коэффициент диффузии элемента i, см^2/с;
A – площадь границы раздела электролит-электрод, см^2;
N – нормаль границы раздела электролит-электрод;
C_i – концентрация элемента i, $\frac{моль}{см^3}$.

Величины коэффициентов диффузии ионов в расплавленных солях зависят от температуры, природы диффундирующего иона и солевого растворителя.

Скорость электродной реакции, то есть скорость потребления/поступления реагирующего вещества в приграничном слое электролита определяется парциальным током на поверхности электрода: $I_i = nFf_i$, где n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции. В стационарном состоянии, когда концентрация реагирующего вещества не меняется во времени в любой точке диффузионного слоя ($\frac{dc}{d\tau}=0$), градиент концентрации тоже не меняется. В расчетах принимается, что градиент концентрации постоянен в пределах диффузионного слоя δ, т.е. концентрация реагирующего вещества изменяется линейно от $c_{x=\infty}$ до $c_{x=0}$, где $c_{x=0}$ – объемная концентрация вблизи электрода в диффузионном слое, а $c_{x=\infty}$ – объемная концентрация, которая одинакова в любой точке на удалении от диффузионного слоя. Обозначим $c_{x=\infty}=c^0$; $c_{x=0}=c_s$. В случае стационарной диффузии плотность потока реагирующего вещества в пределах

диффузионного слоя равна $f_i = \frac{D_i\,(c_i^0 - c_i^s)}{\delta}$, что соответствует току электролиза $I_i = \frac{n_i F D_i\,(c_i^0 - c_i^s)}{\delta}$. Когда скорость электродной реакции в катодном процессе высока, концентрация реагирующего вещества в приэлектродном слое становится близкой к нулю, а скорость диффузионного потока вещества достигает максимального значения. Соответствующий максимальному потоку ток электролиза называется предельным диффузионным током для данного вещества $I_{пр} = \frac{nFDc^0}{\delta}$. При дальнейшем увеличении тока электролиза потенциал катода становится более отрицательным, и при некотором значении потенциала начинают разряжаться ионы более электроотрицательного элемента.

Отношение $\frac{D}{\delta}$ представляет собой коэффициент массопереноса $K\ (\frac{см}{с})$. Коэффициент массопереноса можно определить экспериментально, непосредственно в условиях электрохимического процесса. Он имеет более высокую точность по сравнению с расчетной величиной $\frac{D}{\delta}$ и его удобно использовать в расчетах макрохарактеристик электродных процессов. Таким образом, уравнение (3) можно записать с использованием коэффициента массопереноса. Например, поток диффузии на границе электролит-жидкий анод

$$\begin{gathered} f_{i,a}^{ms} = -A_a K_{i,a}^{ms}(C_{i,b}^{ms} - C_{i,s,a}^{ms}), \\ f_{i,a}^{Cd} = -A_a K_{i,a}^{Cd}(C_{i,s,a}^{Cd} - C_{i,b}^{Cd}), \\ f_{i,a}^{ms} = f_{i,a}^{Cd}, \end{gathered} \tag{4}$$

на границе электролит-жидкий катод

$$\begin{gathered} f_{i,c}^{ms} = A_c K_{i,c}^{ms}(C_{i,b}^{ms} - C_{i,s,c}^{ms}), \\ f_{i,a}^{Cd} = A_c K_{i,c}^{Cd}(C_{i,s,c}^{Cd} - C_{i,b}^{Cd}), \\ f_{i,c}^{ms} = f_{i,c}^{Cd}, \end{gathered} \tag{5}$$

где $C_{i,b}^{ms}$ – объемная концентрация элемента i в электролите, моль/см^3;
$C_{i,s,c}^{ms}, C_{i,s,a}^{ms}$ – концентрация элемента i у поверхности на границе электролит-катод и электролит-анод соответственно со стороны электролита, моль/см^3;
$K_{i,c}^{ms}, K_{i,a}^{ms}$ – коэффициенты массопереноса элемента i в электролите, см/с;
$K_{i,c}^{Cd}, K_{i,a}^{Cd}$ – коэффициенты массопереноса элемента i в жидком кадмии, см/с.

Площадь поверхности жидкого кадмиевого электрода в данной математической модели является постоянной величиной. В случае твердого анода, который представляет собой фрагменты нитридных таблеток ОЯТ, объем и площадь поверхности анода уменьшаются в результате электро-

химического растворения вещества. Учет данного обстоятельства можно математически описать следующим образом:

$$A_a^j = A_a^{j-1} - kA_a^{j-1},\ A_a^0 = A_{a0}, \tag{6}$$

где k – коэффициент, характеризующий скорость растворения твердого анода (определяется по результатам эксперимента);
j – момент времени, с;
A_{a0} – начальная площадь поверхности твердого анода, см^2.

Парциальные токи элементов, определяющих скорость электрохимической реакции, могут быть выражены как

$$I_{i,a} = n_i F f_{i,a}^{ms} \text{ и } I_{i,c} = n_i F f_{i,c}^{ms}. \tag{7}$$

Результирующие токи на аноде и катоде и их взаимосвязь выражается следующим образом:

$$I_a = \sum_i^N I_{i,a},\ I_c = \sum_i^N I_{i,c},\ I_a = I_c = I. \tag{8}$$

Учитывая электрическую нейтральность электролита $\sum_i^N \frac{n_i dC_i^{ms}}{dt} = 0$, количество вещества на аноде и катоде

$$\frac{dM_{i,a}}{dt} = -\frac{I_{i,a}}{n_i F},\ \frac{dM_{i,c}}{dt} = \frac{I_{i,c}}{n_i F}, \tag{9}$$

где M – количество вещества, моль.

Для жидкого кадмиевого электрода в случае, когда концентрация актинидов не превышает их предел растворимости, объемную концентрацию элемента в кадмии можно получить, используя уравнение

$$\frac{V_a^{Cd} dC_{i,b,a}^{Cd}}{dt} = -\frac{I_{i,a}}{n_i F},\ \frac{V_c^{Cd} dC_{i,b,c}^{Cd}}{dt} = \frac{I_{i,c}}{n_i F}, \tag{10}$$

где V_a^{Cd} и V_c^{Cd} – объемы жидкого анода и катода, соответственно, см^3;
$C_{i,b,a}^{Cd}$ – объемная концентрация элемента в анодном кадмии, моля/см^3.

Объемная концентрация элемента i в электролите удовлетворяет следующему кинетическому уравнению:

$$\frac{dV^{ms} C_{i,b}^{ms}}{dt} = \frac{I_{i,a} - I_{i,c}}{n_i F}, \tag{11}$$

где V^{ms} – объем соли, см^3.

Предполагается, что по достижении насыщения в объеме жидкого кадмия при температуре выше 473 ºС образуется кристаллическая твердая фаза интерметаллидов состава $PuCd_6$, $PuCd_{11}$, обычно в виде мелкодис-

персных частиц. Оценочные значения плотности интерметаллидов составляют ~11 г/см^3 для $PuCd_6$, $PuCd_{11}$, то есть они плотнее расплавленного Cd и могут осаждаться на дно кадмиевого бассейна. Учет образования интерметаллидов можно выразить следующей формулой:

$$\frac{dV_c^{Cd}}{dt} = \frac{m^{Cd}\sum_i^k \frac{I_{i,c}Z_i}{n_i F}}{\rho^{Cd} - m^{Cd}\sum_i^k S_i^{Cd} Z_i}. \quad (12)$$

В случае анода вместо $I_{i,c}$ используется $-I_{i,a}$.

3. Описание алгоритма математической модели электролиза нитридного ОЯТ.

Исследуемая модель рассматривает концентрации элементов в объеме, на границе раздела фаз электролит-электрод и процессы переноса между ними. На основе оценки потенциала для текущей концентрации элементов в объеме анода, катода и электролита вычисляются парциальные токи, которые, в свою очередь используются для расчета кинетики процесса электролиза. Алгоритм математической модели процесса электролиза нитридного ОЯТ представлен на рис. 2.

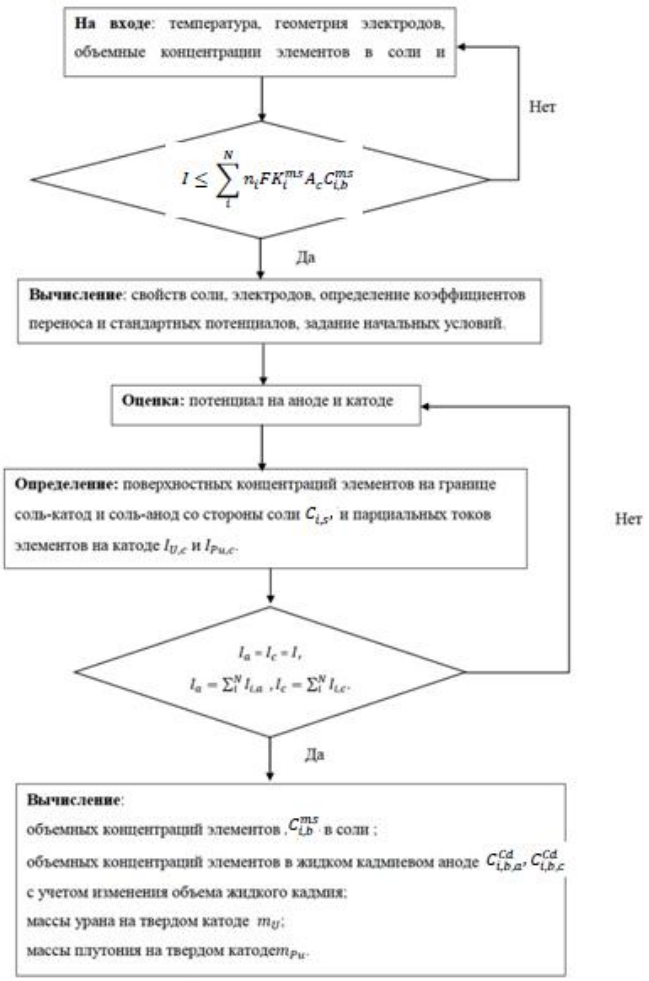

Рисунок 2. Алгоритм математической модели процесса электролиза ОЯТ [1]

4. Пример тестового расчета

Для проверки разработанной математической модели рассматривалась система жидкий катодный кадмий-жидкий анодный кадмий с параметрами, приведенными в таблице ниже.

Геометрические параметры рабочих сред, используемые в расчете:

– площадь поверхности анодного кадмия и катодного кадмия $A_a = A_c = 181$ см^2;

– объем электролита 3LiCl-2KCl V_{ms} = 1868 см^3;

Значения площади поверхности анода и объема электролита совпадают с параметрами экспериментальной установки, которые приведены в статье [3];

– объем жидкого катодного кадмия V_{Cdc} = 160 см^3;

– объем жидкого анодного кадмия V_{Cda} = 160 см^3.

Для проверки рассматриваемой модели предполагается, что в качестве начальных условий для электролиза используются следующие данные:

– Электролит: $C^{ms}_{u,b}$ = 0,5 масс.%; $C^{ms}_{Pu,b}$ = 0 масс.%.

– Жидкий кадмиевый катод: $C^{Cd}_{u,b,c}$= 0 масс.%; $C^{Cd}_{Pu,b,c}$ = 0 масс.%.

– Жидкий кадмиевый анод: $C^{Cd}_{u,b,a}$= 6,17 масс.%; $C^{Cd}_{Pu,b,a}$= 1,73 масс.%.

– Рабочий ток: 1,39 А.

Таблица – Исходные данные и константы, используемые при моделировании системы жидкий катод-жидкий анод

Параметр/ Рабочая среда	Электролит	Катодный кадмий	Анодный кадмий
Температура, К	723	723	723
Плотность, г/см^3	1,65	7,5	7,5
Молярная масса, г/моль	55,3	112,4	112,4
Начальная концентрация U, масс.%	0,5	0	6,17
Начальная концентрация Pu, масс.%	0	0	1,73
$E^{ap}_{U^{3+}/U^0}$, В	-2,518 (отн. Cl^-/Cl^0)	-2,608	-2,608
$E^{ap}_{Pu^{3+}/Pu^0}$, В	-2,809 (отн. Cl^-/Cl^0)	-2,607	-2,607
Коэффициент активности урана γ_U		74,53	74,53
Коэффициент активности плутония γ_{Pu}		6,02 10^{-5}	6,02 10^{-5}
Коэффициент массопереноса урана K_U, см/с	1,9 10^{-3}	6,49 10^{-3}	6,49 10^{-3}
Коэффициент массопереноса плутония K_{Pu}, см/с	6,15 10^{-3}	6,49 10^{-3}	6,49 10^{-3}

С введенными начальными условиями весь процесс электролиза занимает порядка 24 часов. Результаты расчета приведены на рис. 3–5.

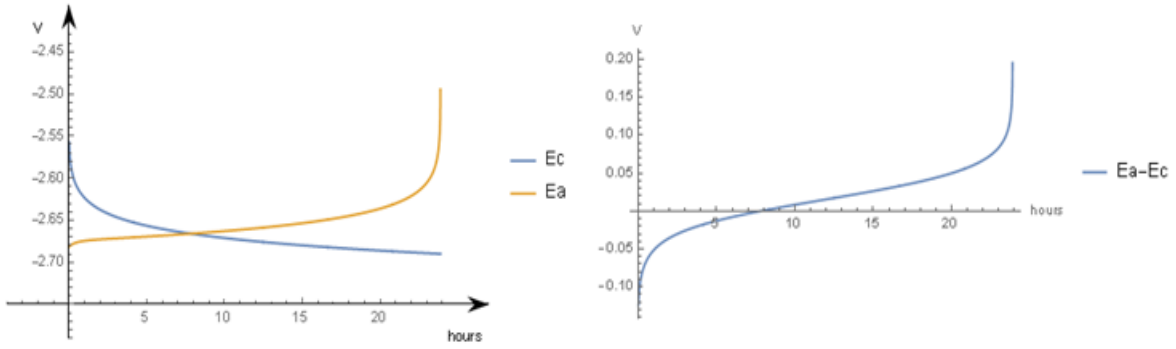

Рисунок 3. Значения потенциалов на катоде и аноде (слева)
и изменение потенциала электролитической ячейки (справа)

В приведенном тестовом расчете потенциал электролитической ячейки находится в пределах от -0,1 В до +0,1 В. Так как условные стандартные потенциалы U^{3+}/U^{0} и Pu^{3+}/Pu^{0} в жидком кадмии почти одинаковы, то U и Pu совместно осаждаются на жидком катоде.

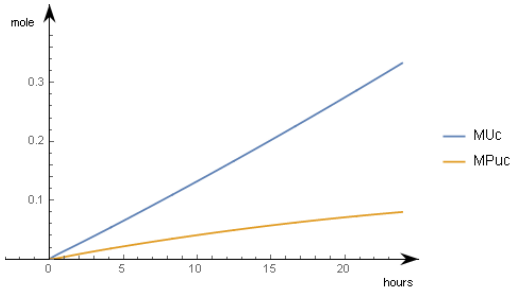

Рисунок 4. Количество вещества на катоде

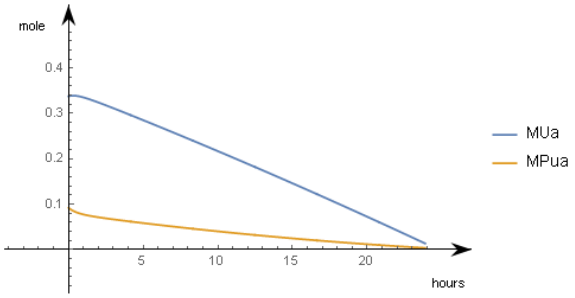

Рисунок 5. Количество вещества на аноде

Сопоставляя результаты расчета, представленные на рис. 4 и 5, можно сделать вывод, что весь растворенный уран и плутоний на аноде осаждается на жидкий катод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенная в данной статье концепция математической модели электролиза ОЯТ позволяет учитывать изменение электродных потенциалов, парциальных токов и концентраций элементов в электродах и электролите. Проведенный анализ подхода к моделированию процесса электролиза ОЯТ, предложенный в статье [1], является первоначальным этапом разработки, результаты которого будут использованы для дальнейшего построения математической модели процесса электролиза нитридного ОЯТ. Дальнейшая стратегия усовершенствования математической модели предполагает учет влияния конвекции (механический и электрический способ перемешивания), динамики растворения нитридного ОЯТ и неравномерность распределения концентрации в рабочих средах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. Zhang, J. Kinetic model for electrorefining. Part 1, 2: Model development and validation / J. Zhang // Progress in nuclear energy – 2014. – Vol. 70 – P. 279–286.

2. Степанов, В.П. Основные вопросы электрохимии расплавленных солей / В.П. Степанов. – Екатеринбург : РИО Уро РАН. – 2012. – 292 с.

3. Tomczuk, Z. Uranium transport to solid electrodes in pyrochemical reprocessing of nuclear fuel / Z. Tomczuk, J.P. Ackerman, R.D. Wolson, W.E. Miller // Journal of the Electrochemical Society – 1992. – Vol. 139. – P. 3523–3527.