



**Отделение америция от других
минорактинидов
для его возвращения в топливный цикл**
Термодинамическое моделирование

Потапов А.М., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

A.Potapov_50@mail.ru

XVII Международная конференция «**ЗАБАБАХИНСКИЕ НАУЧНЫЕ
ЧТЕНИЯ**»,

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) состоит из несгоревшего урана и плутония (в сумме ~80-85%) и продуктов деления (ПД) в состав которого входит около трети химических элементов Периодической системы. Разные группы ПД (например, цезий, благородные металлы, лантаниды) требуют своих методов обращения.

Одна из групп - это Am и Cm. Содержание этих двух ПД составляет приблизительно 0.1 и 0.01% (облучение быстрыми нейтронами до глубины выгорания 4.5% т.а.), но при этом их активность превышает суммарную активность U и Pu. Эти элементы в буквальном смысле разрушают всё, к чему прикасаются: воду, органические соединения, азотную кислоту и т. д. Именно поэтому сложно найти подходящую технологию для их выделения и разделения. В литературе описано много способов их выделения и разделения. Большинство из них основаны на окислении америция до степени окисления V или VI и дальнейшем разделении на ионообменных смолах.

Работоспособность схем показана на миллиграммовых количествах Am и Cm. Увеличивать производительность трудно, так как идёт интенсивный радиолиз всех сред.

Америций и кюрий желательно не просто отделить от ОЯТ и остальных ПД, а также разделить между собой. В реакторе БРЕСТ, разрабатываемом в рамках «Прорыва», Am можно будет просто дожигать. С кюрием так не получается. Его надо выдержать 70-100 лет, он распадётся до плутония и вот этот плутоний уже можно будет вернуть в топливный цикл.

Но, дожигание - это худший способ обращения с Am и Cm. Оба они находят применение в промышленности. Это непрерывное измерение толщины металлов, сверхкомпактные ядерные реакторы. Мощные радиоизотопные источники энергии в том числе для космоса, и др. **Это очень дорогие элементы, но спрос на которые многократно превышает предложение.**

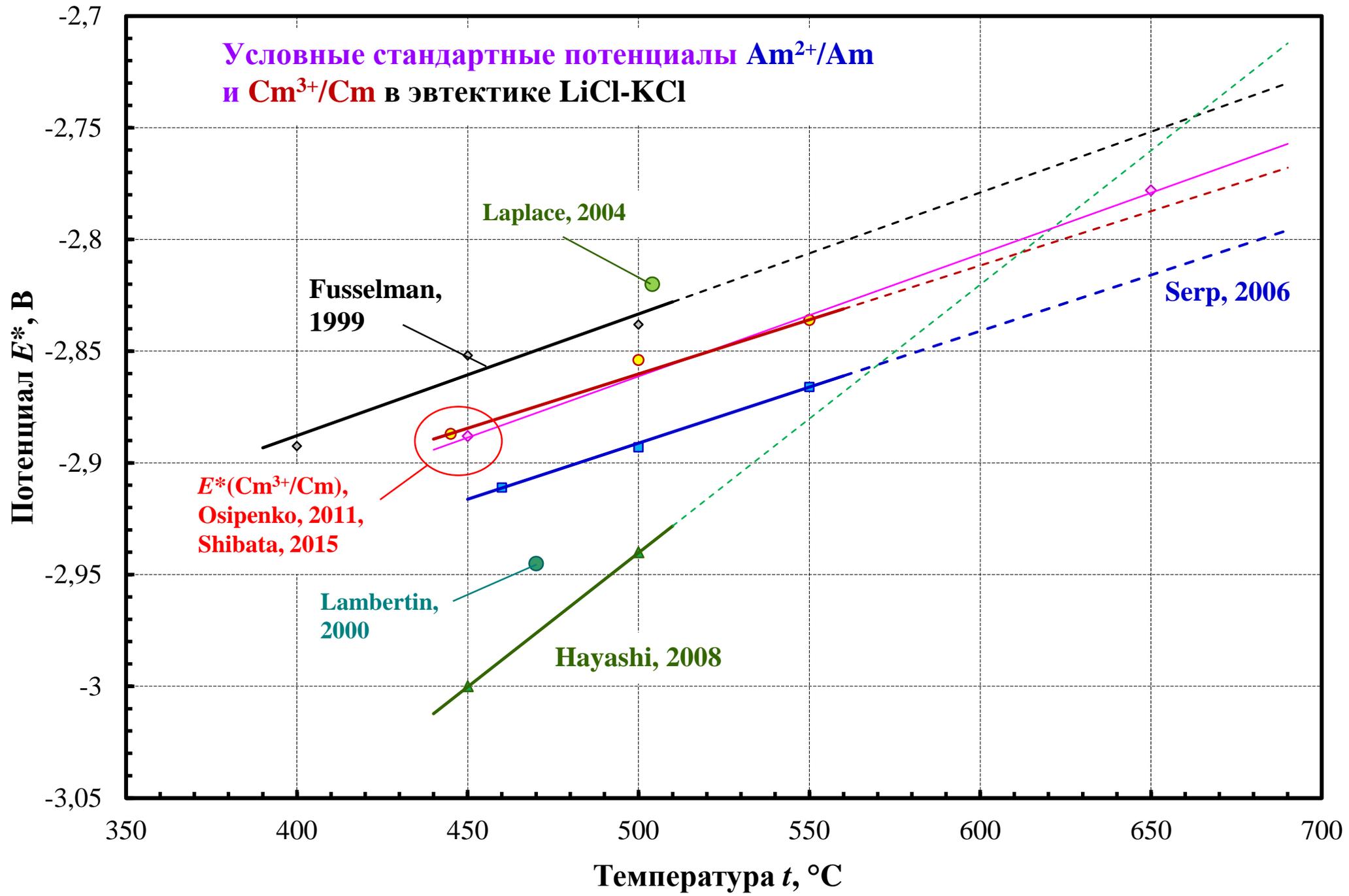
Для работы с Am, Cm, ОЯТ нужна радиационно-устойчивая среда.

Высокой радиационной устойчивостью обладают расплавленные соли. Поэтому разделение целесообразно проводить в расплавленных солях. В расплавленных солях наиболее устойчивая степень окисления америция +2, а кюрия +3. В этом они похожи на европий и гадолиний.

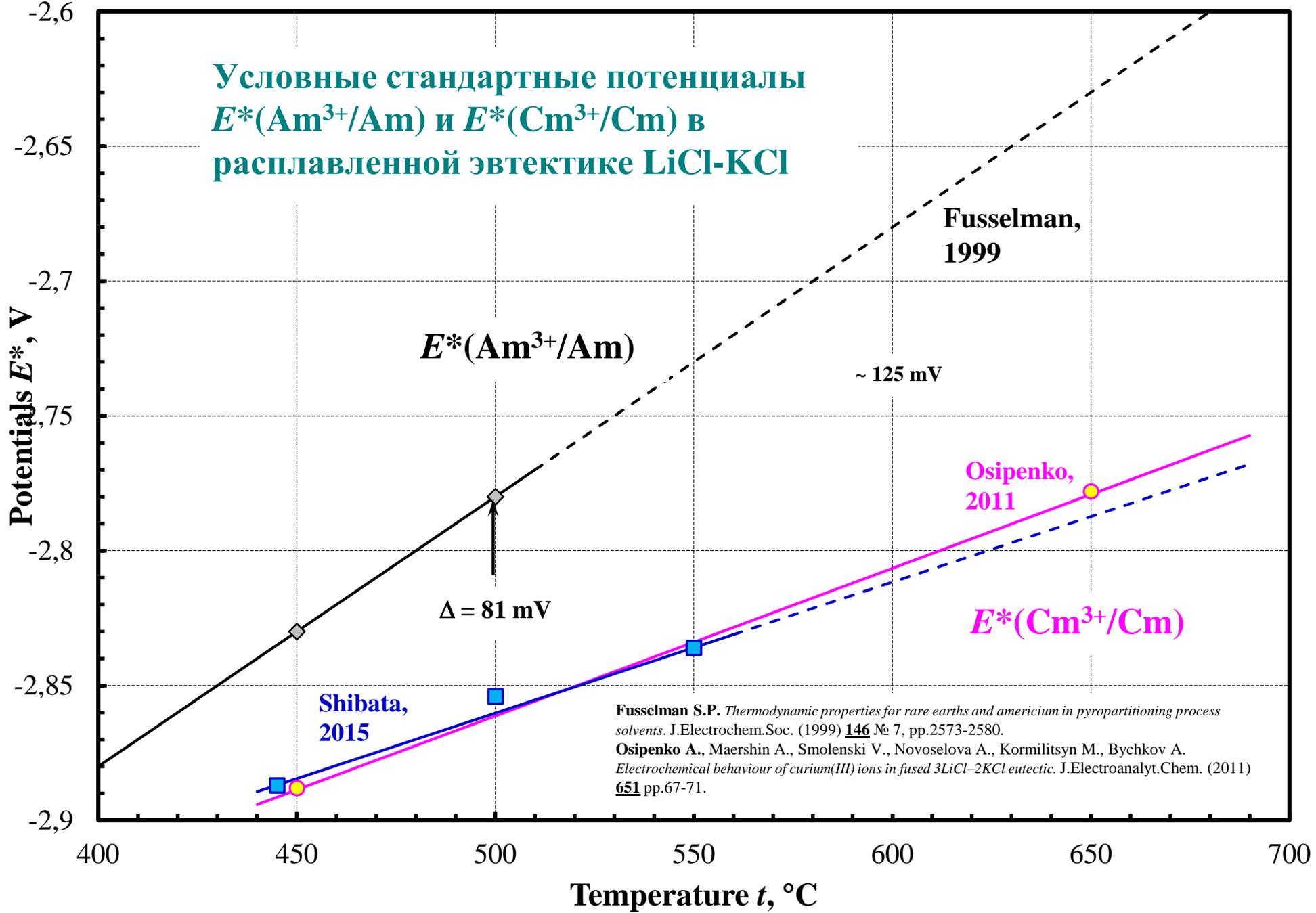
Целью работы является поиск способов разделения Am и Cm в среде расплавленной эвтектики LiCl - KCl

На рисунке 1 сопоставлены найденные в литературе условные стандартные потенциалы $E^*(Am^{2+}/Am)$ и $E^*(Cm^{3+}/Cm)$. Судя по рисунку потенциалы америция и кюрия столь близки, что нельзя даже с уверенностью сказать, кто из них положительнее, а кто отрицательнее.

**Условные стандартные потенциалы Am^{2+}/Am
и Cm^{3+}/Cm в эвтектике LiCl-KCl**



Из имеющихся данных нельзя сделать вывод, какая из пар (Am^{2+}/Am и Cm^{3+}/Cm) положительнее, какая отрицательнее



Трёхвалентный америций в расплавленных хлоридах существует, но он неустойчив

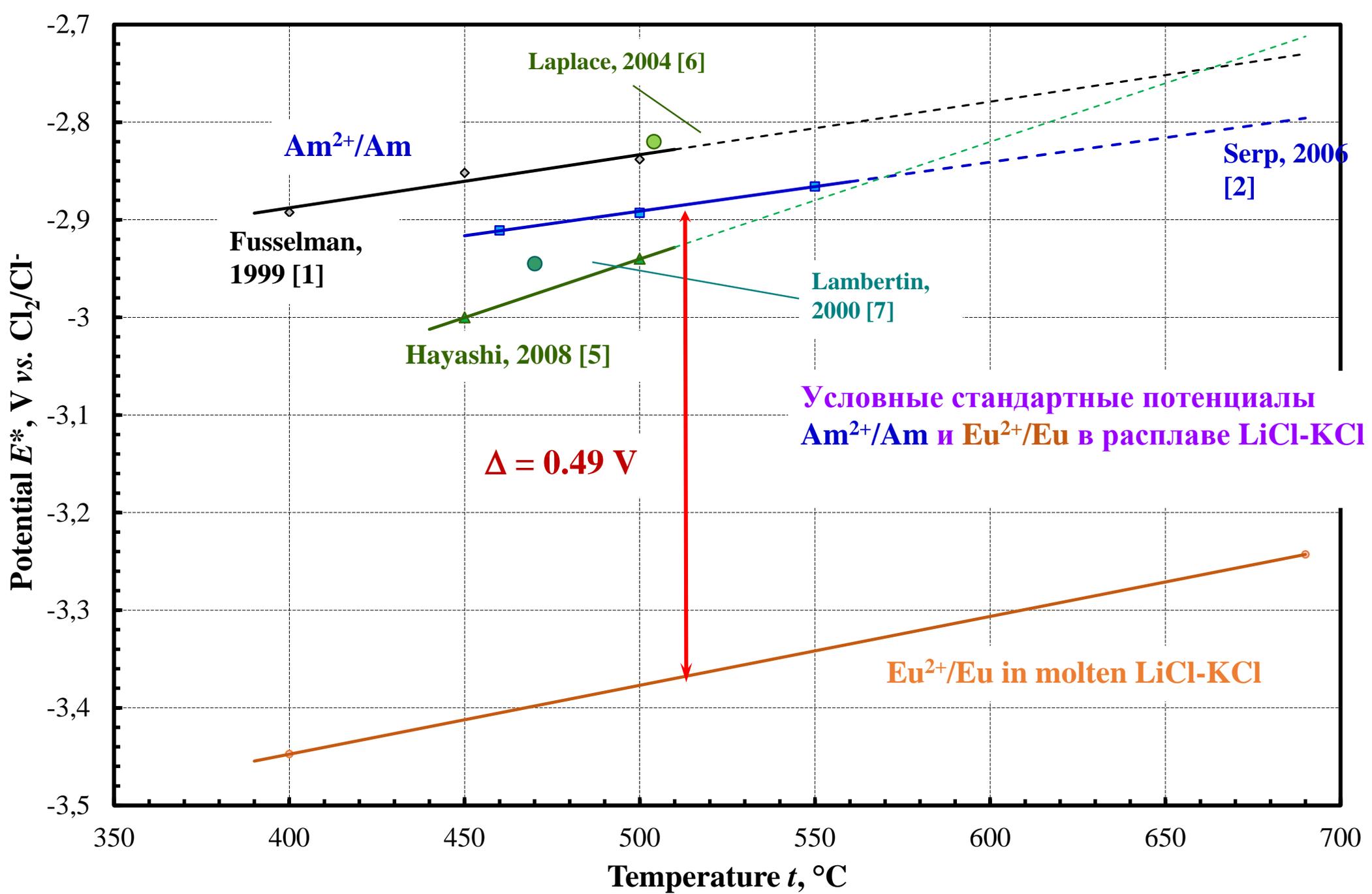
Экспериментальная работа с америцием и кюрием очень затруднена в связи с их высокой радиоактивностью и стоимостью. Поэтому первые шаги должны быть сделаны с использованием имитаторов. На первый взгляд наилучшими имитаторами будут лантаниды.



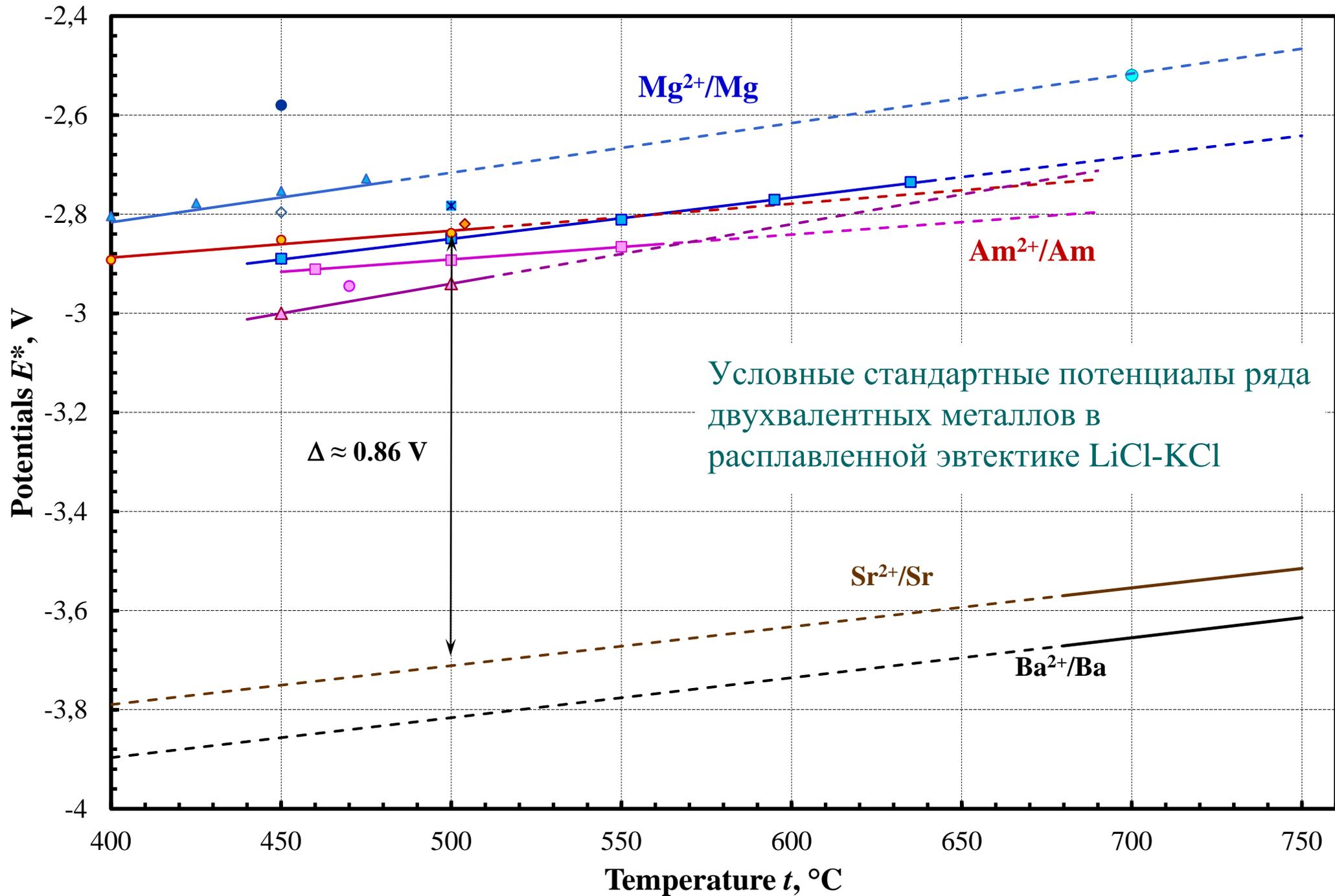
4f
5f

Ce ⁵⁸ 140,116 Церий Cerium	Pr ⁵⁹ 140,9077 Прометий Praseodymium	Nd ⁶⁰ 144,24 Неодим Neodymium	Pm ⁶¹ [145] Прометий Promethium	Sm ⁶² 150,36 Самарий Samarium	Eu⁶³ 151,964 Европий Europium	Gd⁶⁴ 157,25 Гадолиний Gadolinium	Tb ⁶⁵ 158,9253 Тербий Terbium	Dy ⁶⁶ 162,5 Диспрозий Dysprosium	Ho ⁶⁷ 164,9303 Гольмий Holmium	Er ⁶⁸ 167,26 Эрбий Erbium	Tm ⁶⁹ 168,9342 Тулий Thulium	Yb ⁷⁰ 173,045 Иттербий Ytterbium	Lu ⁷¹ 174,967 Лютеций Lutetium
Th ⁹⁰ 232,0381 Торий Thorium	Pa ⁹¹ 231,0359 Протактиний Protactinium	U ⁹² 238,0289 Уран Uranium	Np ⁹³ 237,0462 Нептуний Neptunium	Pu ⁹⁴ [244] Плутоний Plutonium	Am⁹⁵ [243] Америций Americium	Cm⁹⁶ [247] Кюрий Curium	Bk ⁹⁷ [247] Берклий Berkelium	Cf ⁹⁸ [251] Калифорний Californium	Es ⁹⁹ [252] Эйнштейний Einsteinium	Fm ¹⁰⁰ [257] Фермий Fermium	Md ¹⁰¹ [261] Монделевий Mendelevium	No ¹⁰² [259] Нобелий Nobelium	Lr ¹⁰³ [260] Лоуренсий Lawrencium



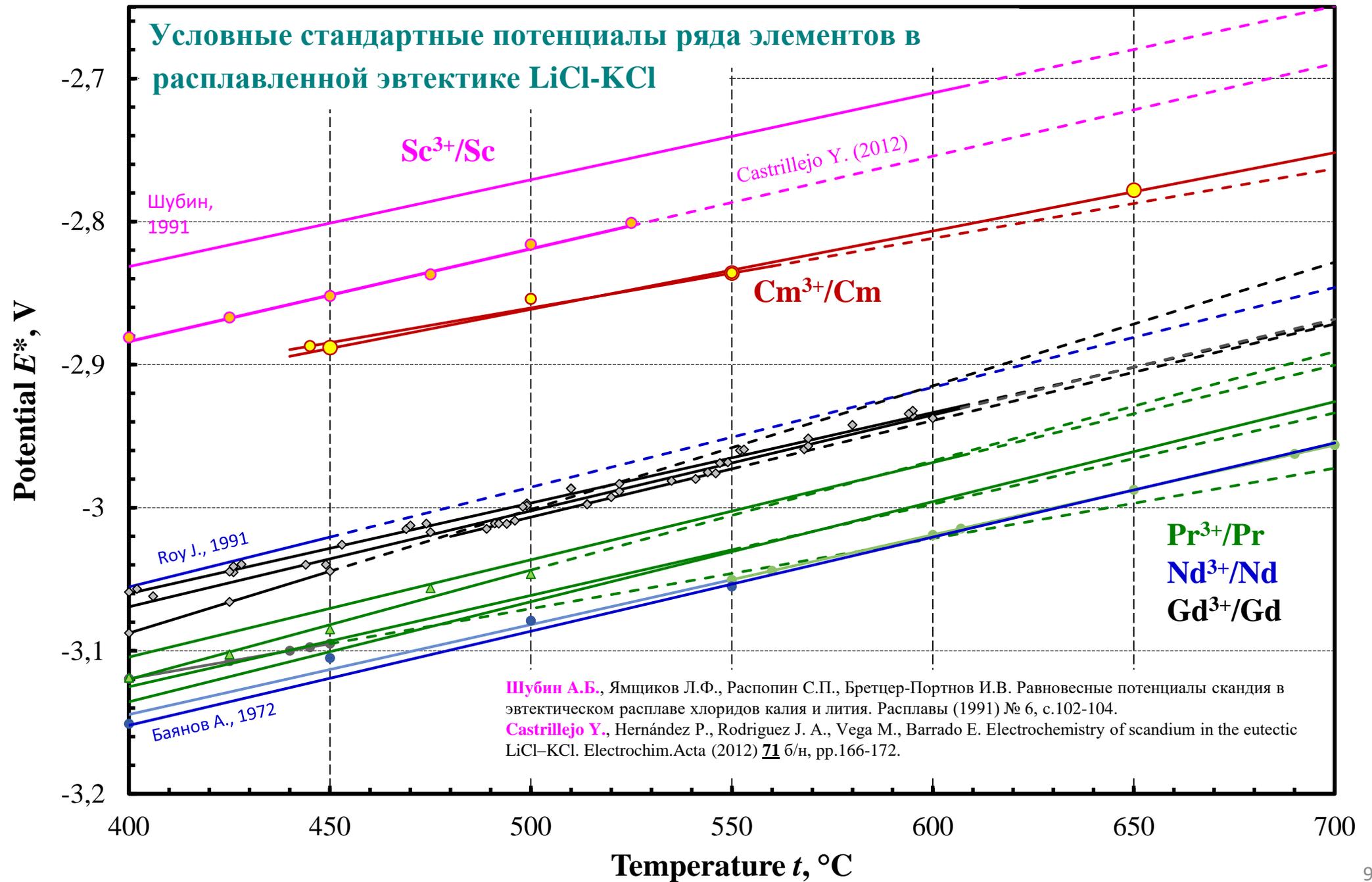


Потенциалы Am²⁺/Am и Eu²⁺/Eu различаются примерно на 0.5V



К потенциалу
Am²⁺/Am
ближе всего
потенциал
Mg²⁺/Mg

Потенциалы
Sr²⁺/Sr и
Ba²⁺/Ba
отличаются
от Am
на 0.8-0.9 V

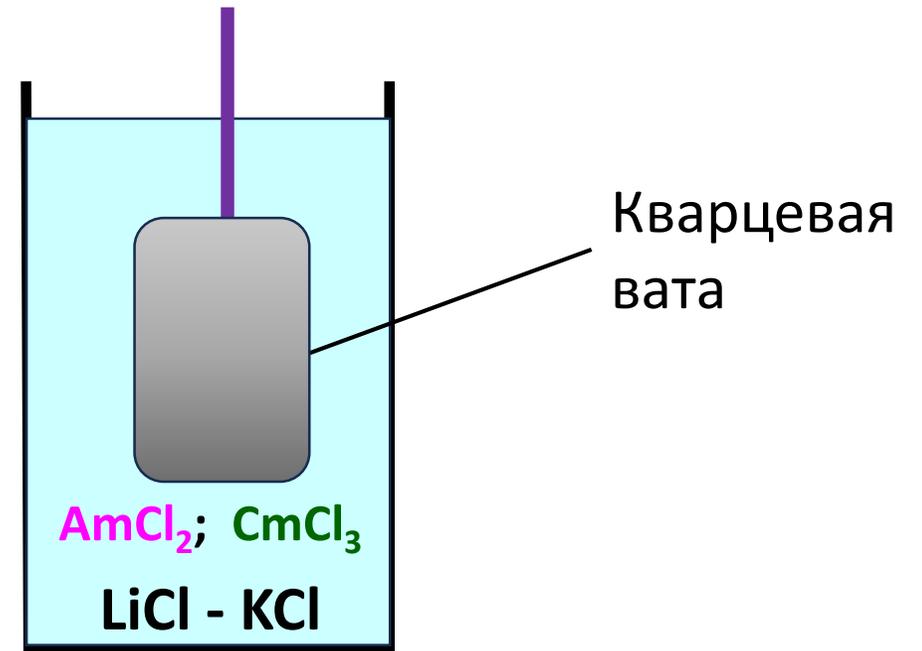
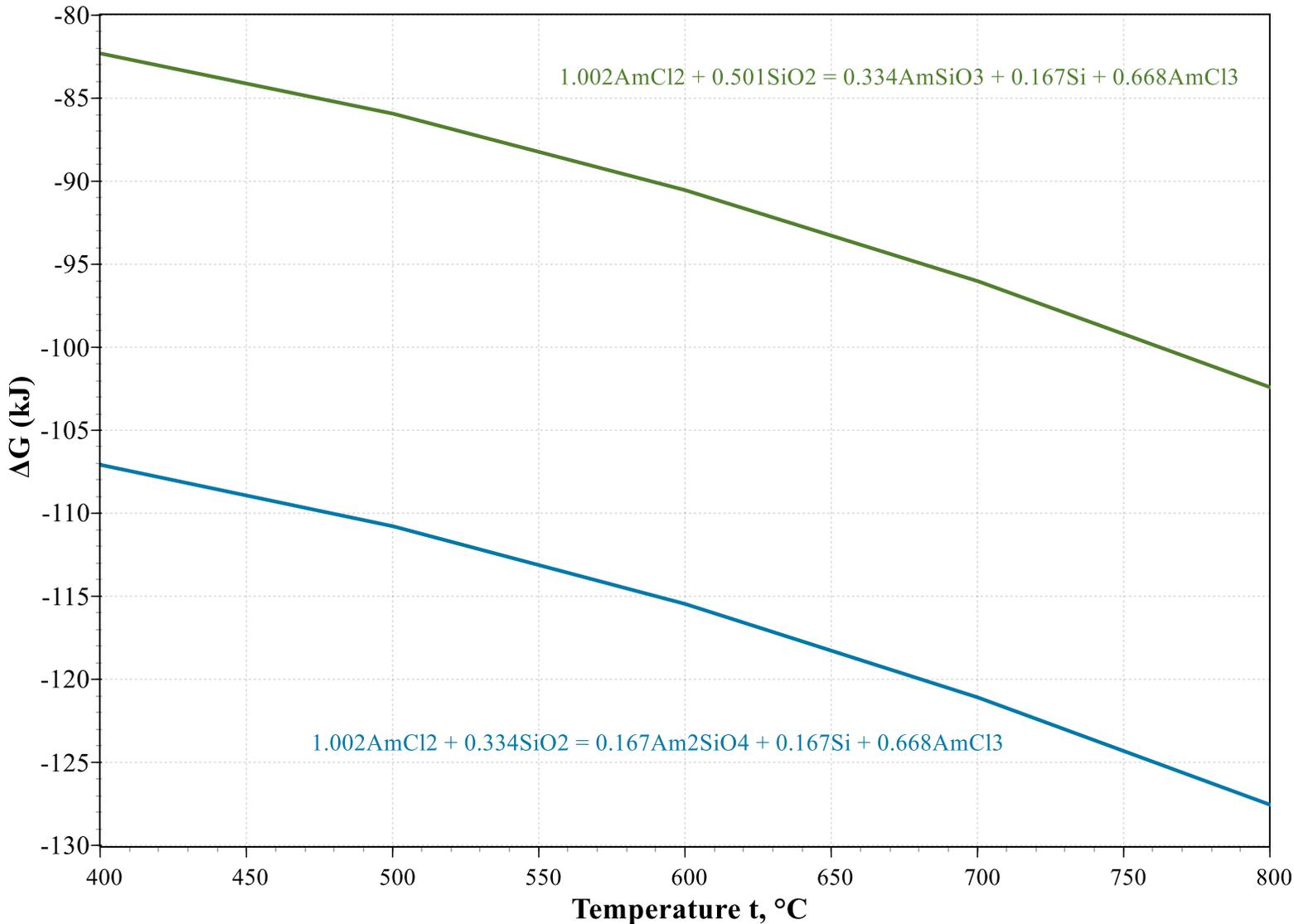


Условные стандартные потенциалы электроотрицательных элементов в расплавленной эвтектике LiCl-KCl при 450 °C

-1.782	Zn(II)/Zn
-1.856	Ti(III)/Ti
-1.956; -1.966	Ti(II)/Ti; Zr(II)/Zr
-2.013	Al(III)/Al
-2.035	Sm(III)/Sm(II)
-2.065	Mn(II)/Mn
-2.096	Hf(IV)/Hf
-2.186	Zr(IV)/Zr
-2.5	U(III)/U
-2.627	Th(IV)/Th
-2.697	Np(III)/Np
-2.796; -2.803; -2.804	Mg(II)/Mg; Pu(III)/Pu; Sc(III)/Sc
-2.865	Am(II)/Am
-3.027	Gd(III)/Gd
-3.078; -3.094; -3.141	Pr(III)/Pr; Ce(III)/Ce; Y(III)/Y
-3.141	La(III)/La
-3.326	H ₂ (g)/H ⁻
-3.356	Na(I)/Na
-3.626	Li(I)/Li

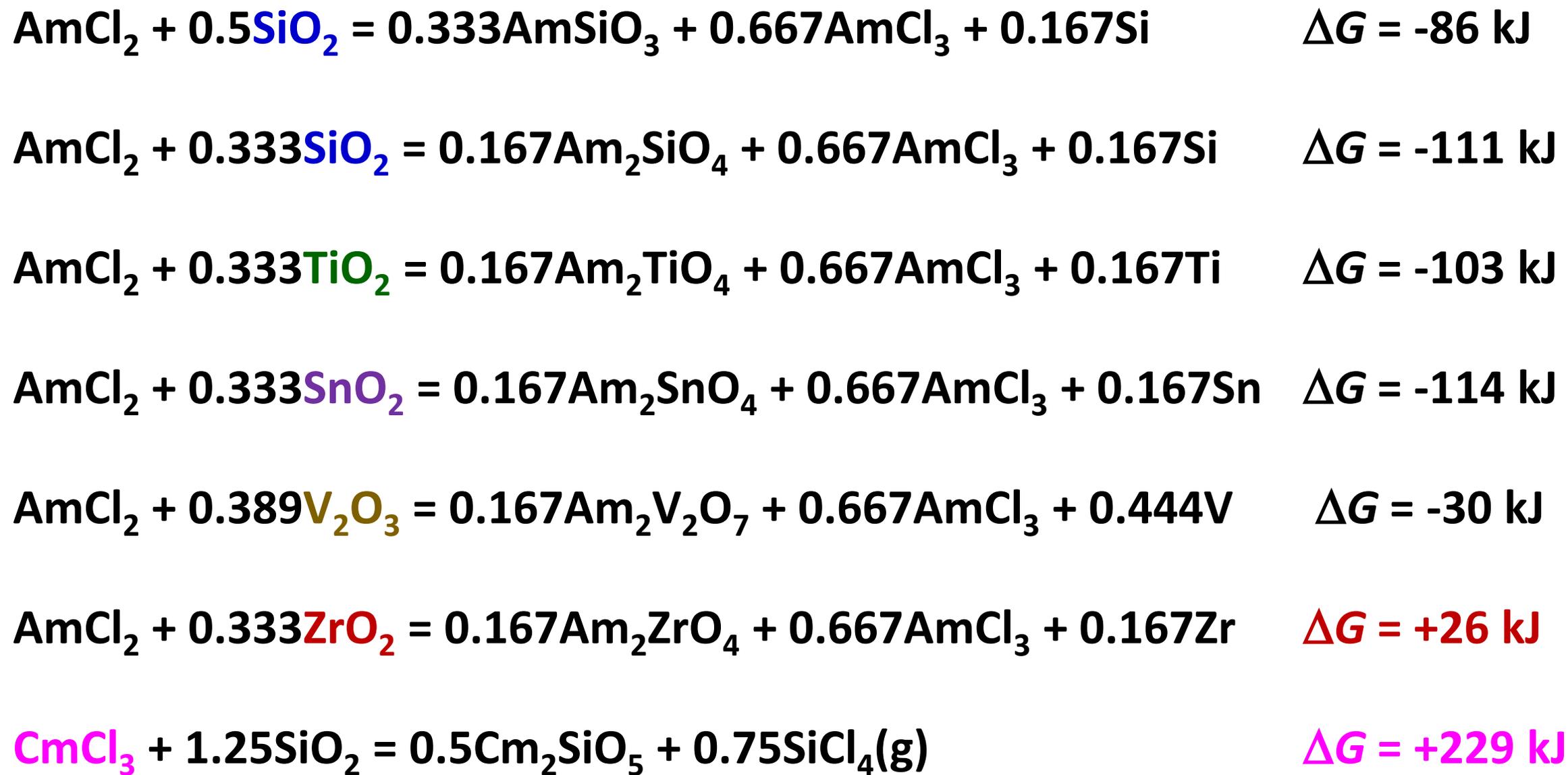
Наиболее близкие потенциалы имеют пары:
 Для Am(II)/Am Mg(II)/Mg

Для Cm(III)/Cm Sc(III)/Sc
 [Nd(III)/Nd; Gd(III)/Gd]



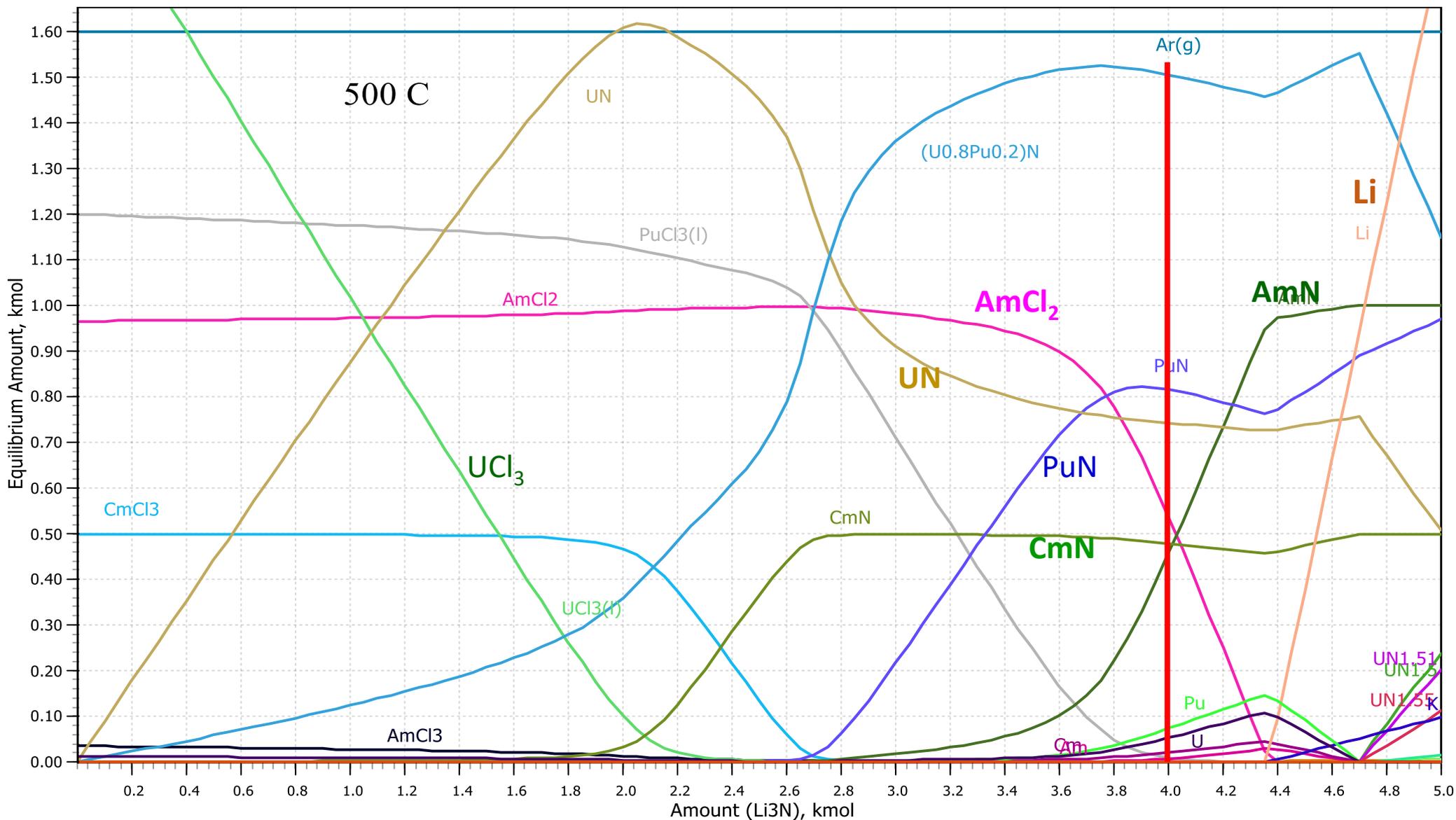
Вместо SiO₂ можно использовать и другие оксиды:

Оксид	ΔG _f , kJ/mol
SiO ₂	-856
TiO ₂	-889
SnO ₂	-516



Все ΔG при 500 °C

Осаждение нитридом лития, Li_3N , $500\text{ }^\circ\text{C}$



Содержание,
kmol

$\text{LiCl} - 30;$

$\text{KCl} - 20;$

$\text{UCl}_3 - 2.0;$

$\text{PuCl}_3 - 1.2;$

$\text{AmCl}_2 - 1.0;$

$\text{CmCl}_3 - 0.5;$

$\text{Ar} - 1.6;$

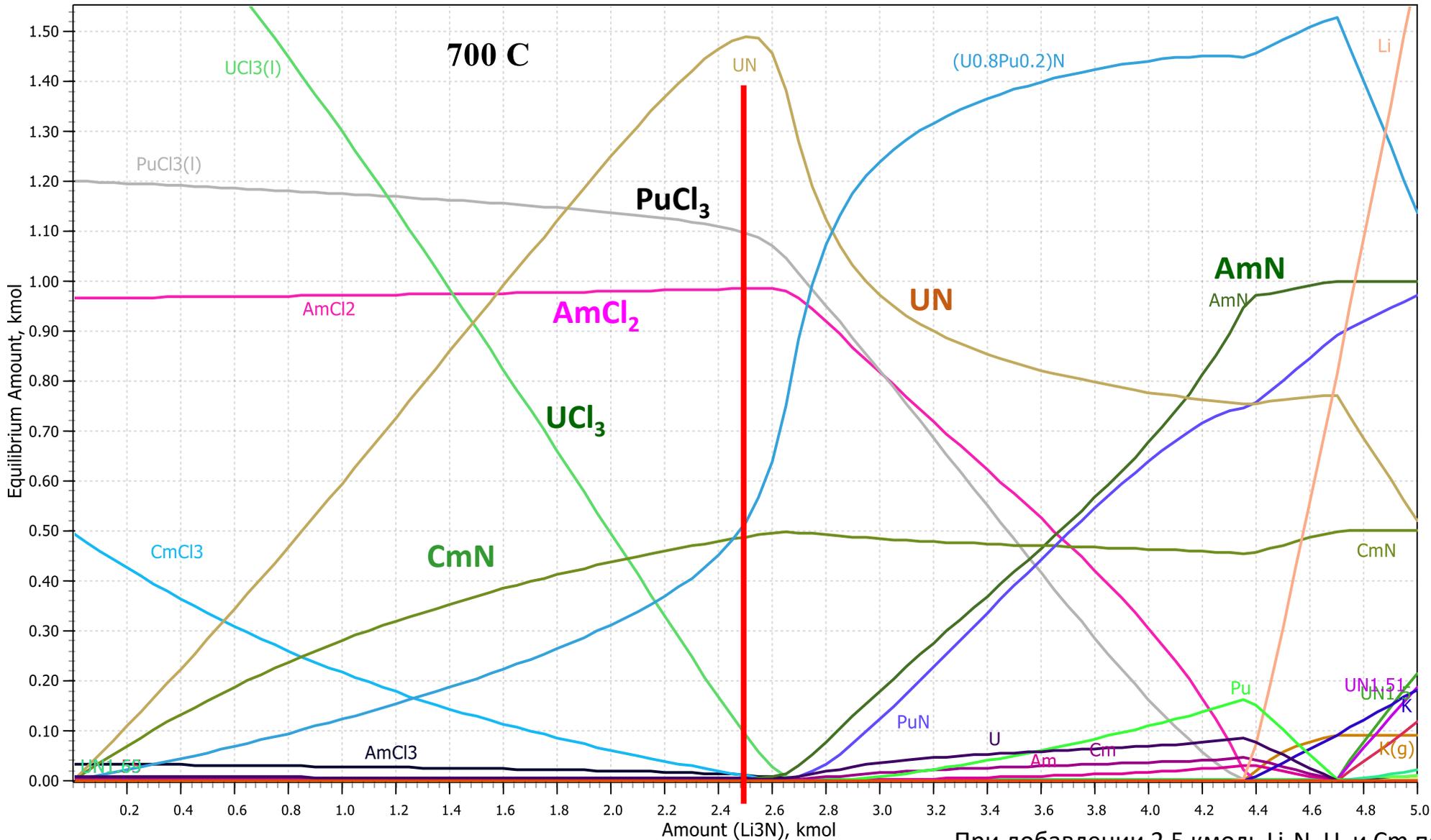
$\text{Li}_3\text{N} \ 0 \dots 5;$

$t = 500\text{ }^\circ\text{C}$

Рис.9 Равновесный состав смеси

При добавлении 4 кмоль Li_3N , U, Pu, Cm полностью осаждаются, но и половина Am тоже осаждается

Осаждение нитридом лития, Li_3N , 700°C



Содержание,
kmol

LiCl – 30;

KCl – 20;

UCl_3 – 2.0;

PuCl_3 – 1.2;

AmCl_2 – 1.0;

CmCl_3 – 0.5;

Ar – 1.6;

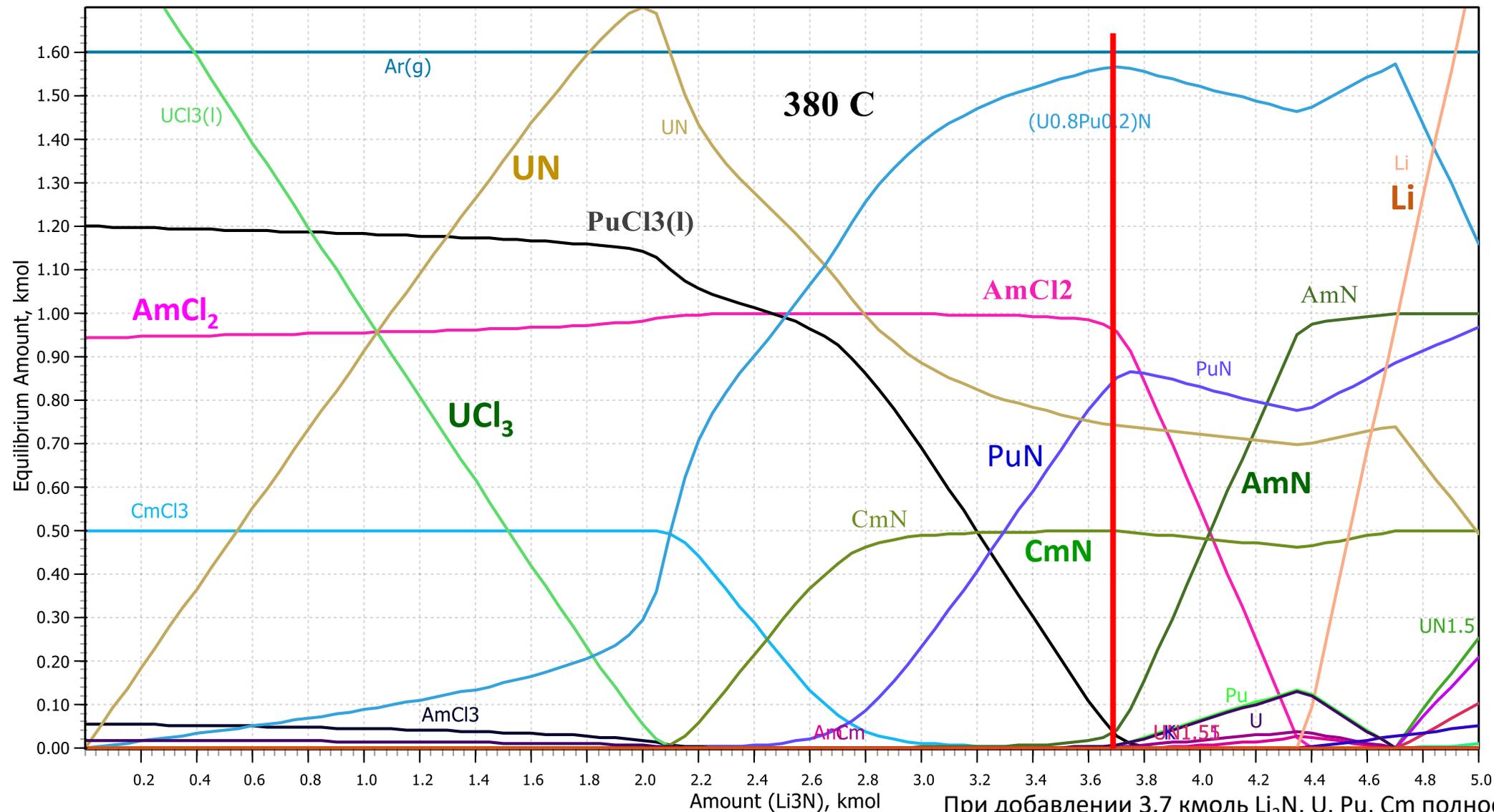
Li_3N 0 ... 5;

$t = 500^\circ\text{C}$

Рис.10 Равновесный состав смеси

При добавлении 2.5 кмоль Li_3N , U, и Cm полностью осаждаются + ~ 10% Pu. В расплаве остаётся сумма Pu + Am. При дальнейшем добавлении Li_3N Pu Am соосаждаются вместе. Плутоний в виде $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{N}$.

Осаждение нитридом лития, Li_3N , 380 °C



Содержание,
kmol

LiCl – 30;

KCl – 20;

UCl_3 – 2.0;

PuCl_3 – 1.2;

AmCl_2 – 1.0;

CmCl_3 – 0.5;

Ar – 1.6;

Li_3N 0 ... 5;

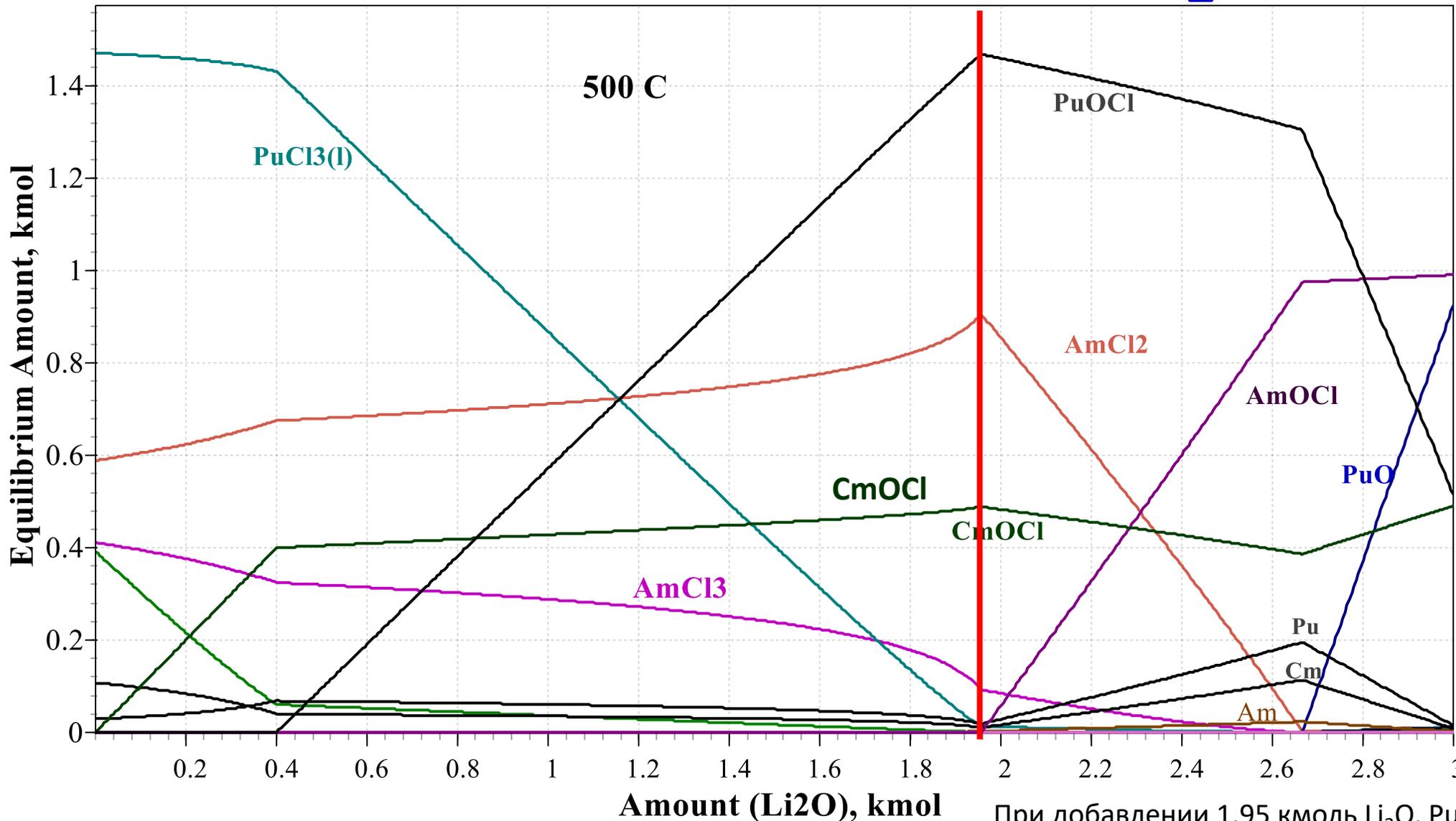
$t = 500$ °C

При добавлении 3.7 кмоль Li_3N , U, Pu, Cm полностью осаждаются. Вместе с ними менее 5% Am.

Если остановиться на 3.6 кмоль Li_3N , то в расплаве останется весь Am, но с примесью PuCl_3 .

Рис.11 Равновесный состав смеси

Осаждение кислородом (Li_2O), 500 °C



Содержание,
kmol

LiCl – 30;

KCl – 20;

PuCl_3 – 1.5;

AmCl_2 – 1.0;

CmCl_3 – 0.5;

Ar – 1.6;

Li_2O 0 ... 3;

$t = 500$ °C

Рис.12 Равновесный состав смеси

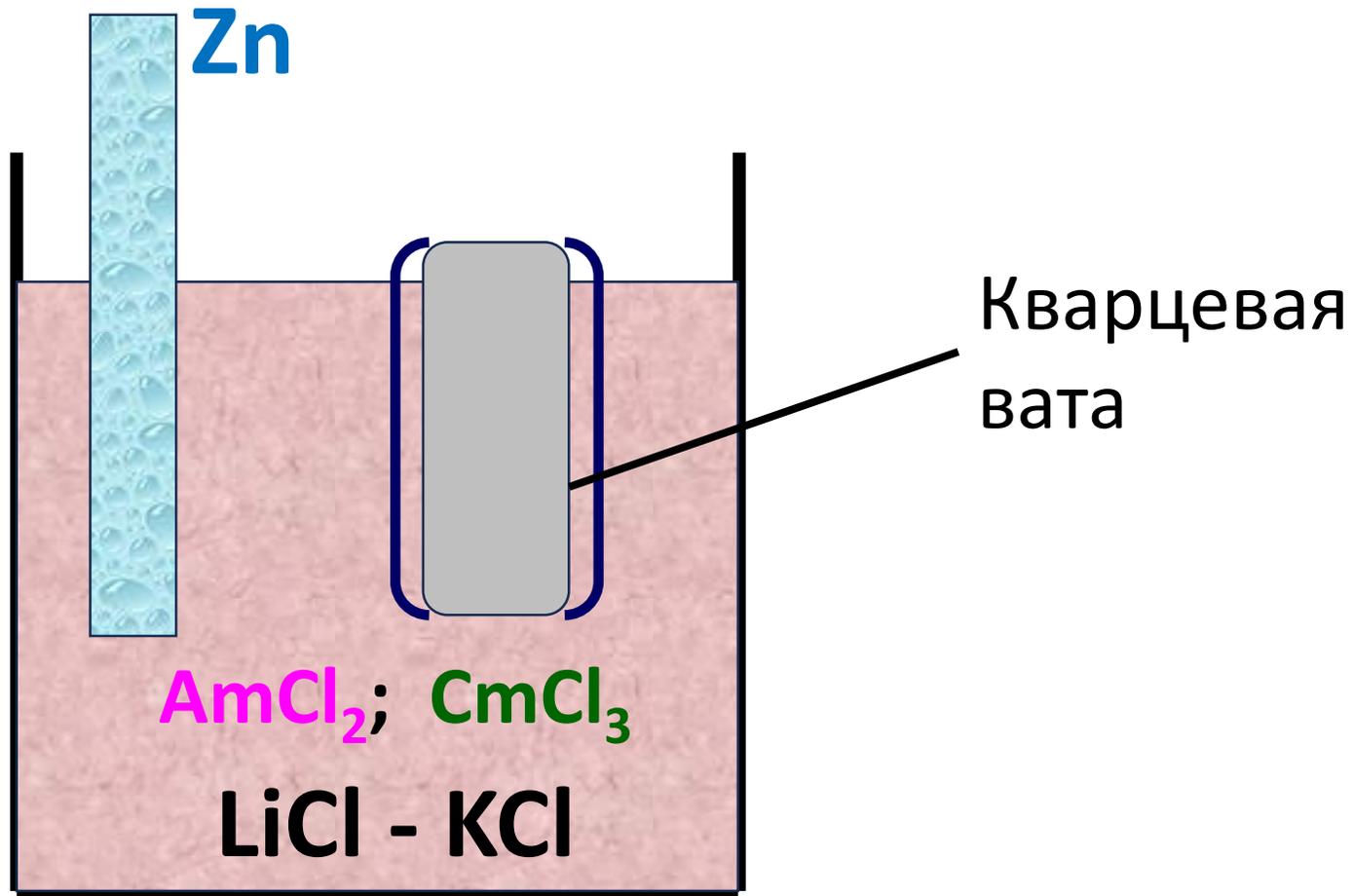
При добавлении 1.95 кмоль Li_2O , Pu , Cm полностью осаждаются. Практически весь Am остаётся в расплаве ($\text{AmCl}_2 + \text{AmCl}_3$).

Выводы

Предложено термодинамическое обоснование способа отделения америция от U, Pu, Cm в расплавленной эвтектике LiCl - KCl, который заключается в осаждении U, Pu, Cm нитридом или оксидом лития, притом, что америций остаётся в расплаве в виде суммы $\text{AmCl}_2 + \text{AmCl}_3$.

***Thank you for
your attention !***

Потапов Алексей Михайлович
Институт Высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург



Если для сбора америция использовать только оксиды (SiO_2 , TiO_2 и др.), то только $1/3$ Am осаждается в виде двойных оксидов (силикатов, титанатов), а $2/3$ окисляется до AmCl_3 и остаётся в расплаве.

Нужен дополнительный восстановитель, например, Zn. В этом случае осаждается весь америций.

