

## Математическое моделирование процессов экстракционной переработки ядерного горючего

### 1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ. НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПУРЕКС-ПРОЦЕССА

УРОЗЕН А. М., РЕШЕТЬКО Ю. В., ЗЕЛЬВЕНСКИЙ М. Я.

УДК 621.039.59.001.57

Математическое моделирование является ценным средством для решения задач исследования, проектирования и оптимизации процессов экстракционной переработки ядерного горючего. В большинстве случаев оно позволяет существенно сократить число дорогостоящих технологических экспериментов, а при имитации ситуаций, аварийных с точки зрения ядерной безопасности, только оно и возможно. Кроме того, математическое моделирование позволяет описывать динамику процесса и определять параметры, необходимые для разработки системы управления.

Математическая модель, предлагаемая в настоящей работе, является итогом проведенных исследований [1—5]. Рассмотрение ведется применительно к процессу «Пурекс» в аппаратах типа смеситель — отстойник. В этом процессе перерабатываемый водный азотнокислый раствор содержит уран, плутоний, нептуний и другие элементы, которые экстрагируются раствором трибутилфосфата (ТБФ) в разбавителе.

Аналогично другим ступенчатым процессам разделения математическая модель экстракции состоит из уравнений экстракционного равновесия и уравнений, описывающих процесс в экстракторе [4—3, 6, 7].

#### Эстракционное равновесие \*

ТБФ образует с солями актиноидов и азотной кислотой сравнительно прочные комплексы.

\* Впервые возможность и корректность описания изотерм экстракции уранилнитрата и совместного распределения уранилнитрата и азотной кислоты на основе представления о комплексобразовании и с учетом закона действующих масс показана в работе [8].

Экстракция идет по реакции



где  $S$  — молекула экстрагента. Согласно закону действующих масс, концентрация металла в органической фазе составит

$$y = \tilde{K} x [NO_3^-]^z [S]^q,$$

где  $x$  — концентрация металла в водной фазе. Для урана(VI)  $z=2$ ,  $q=2$ ; для плутония(IV) и нептуния(IV)  $z=4$ ,  $q=2$ ; для азотной кислоты  $z=1$ ,  $q_1=1$  и  $q_2=0,5$ .

Тогда

$$\begin{aligned} y_U &= f_U S^2; & y_{Pu} &= f_{Pu} S^2; & y_{Np} &= f_{Np} S^2; \\ y_H &= (f_{1H} + 2f_{2H}) S, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} f_U &= \tilde{K}_U x_U [NO_3^-]^2; & f_{Pu} &= \tilde{K}_{Pu} x_{Pu} [NO_3^-]^4; \\ f_{Np} &= \tilde{K}_{Np} x_{Np} [NO_3^-]^4; & f_{1H} &= \tilde{K}_{1H} x_H [NO_3^-]; \\ f_{2H} &= \tilde{K}_{2H} x_H^2 [NO_3^-]^2; \end{aligned}$$

концентрация свободного экстрагента

$$\begin{aligned} S &= 2S_0 / [1 + f_{1H} + f_{2H} + \\ &+ \sqrt{(1 + f_{1H} + f_{2H})^2 + 8(f_U + f_{Pu} + f_{Np}) S_0}] \end{aligned}$$

( $S_0$  — исходная концентрация экстрагента, моль/л); концентрация нитрат-ионов

$$[NO_3^-] = 2x_U + 4x_{Pu} + 4x_{Np} + x_H.$$

Здесь  $\tilde{K}$  — концентрационные константы, экстракции, описываемые эмпирическими уравнениями [9—11].

Приведем примеры.

1. Уранилнитрат + азотная кислота + (20 ÷ ÷ 30) % ТБФ в синтине + нитраты плутония(IV) и нептуния(IV) (в микроколичествах):

$$\left. \begin{aligned} \tilde{K}_U &= 7,1 \cdot e^{0,5\mu} \text{ при } \mu \geq 0,5; \\ \tilde{K}_U &= 24,6 - 23,4\mu + 33,8\mu^2 \text{ при } \mu < 0,5; \\ \tilde{K}_{1H} &= 0,19; \tilde{K}_{2H} = 0,0004; \\ \tilde{K}_{Pu} &= 4\mu^{-1,65} \text{ при } \mu \leq 2 \text{ и } \tilde{K}_{Pu} = 1,2 \\ &\text{при } \mu > 2; \\ \tilde{K}_{Np} &= 1,23\mu^{-1,65} \text{ при } \mu \leq 2 \text{ и } \tilde{K}_{Np} = 0,3 \\ &\text{при } \mu > 2, \end{aligned} \right\} (2)$$

где  $\mu = 3x_U + x_H$  — ионная сила.

2. Та же система, но плутоний находится в микроколичествах. Тогда

$$\tilde{K}_{Pu} = \exp \left\{ 2,3 \left[ \frac{1-0,4\mu}{0,288\mu+0,3} + 0,0085\mu^2 - 0,01\mu + 0,01 + 0,65 \sqrt{x_U} \right] \right\}, \quad (3)$$

а  $\tilde{K}_U$  рассчитывается по формулам (2) с заменой  $\mu$  на  $\mu_{эф} = 3x_U + 3x_{Pu} + x_H$ . Во всех уравнениях концентрация выражена в моль/л. Для других разбавителей

$$\tilde{K}_{Me} = (\tilde{K}_{Me})_{\text{синтин}} \frac{(\tilde{K}_{Me})_{\text{разбавитель}}}{(\tilde{K}_{Me})_{\text{синтин}}},$$

где  $\tilde{K}_{Me}$  — эффективная константа экстракции,  $\tilde{K}_{Me} = \bar{K}_{Me} / \gamma_{\pm}^{z+1}$ ;  $\gamma_{\pm}$  — коэффициент активности в водной фазе; например,  $(\tilde{K}_U(VI))_{\text{синтин}} \approx 80$ ;  $(\tilde{K}_U(VI))_{\text{CCl}_4} = 40$ .

Следует отметить, что область применения и точность математической модели в целом существенным образом определяются областью адекватности и точностью эмпирического описания констант  $\tilde{K}$ .

### Модель экстракционной ступени

В работе [1] степень экстрактора типа смеситель — отстойник описывалась как ячейка идеального перемешивания:

$$\begin{aligned} \Omega_{x,i} \frac{dx_{i,j}}{dt} + \Omega_{y,i} \frac{dy_{i,j}}{dt} = \\ = L(x_{i-1,j} - x_{i,j}) + V(y_{i+1,j} - y_{i,j}), \end{aligned} \quad (4)$$

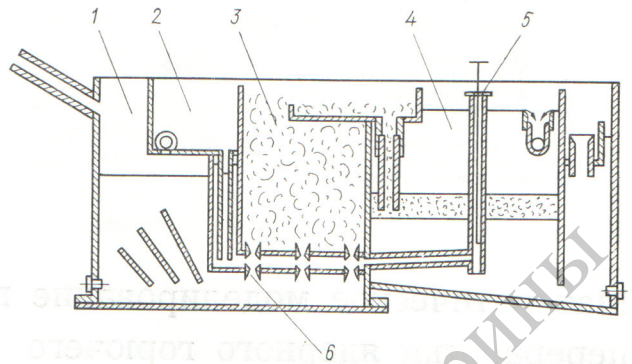


Рис. 1. Схема пульсационного экстрактора типа смеситель — отстойник:

1 — пульсационная камера; 2 — приемная камера; 3 — смесительная камера; 4 — отстойная камера; 5 — трубы рециркуляции; 6 — сопла.

где  $\Omega_x$  и  $\Omega_y$  — объемы водной и органической фаз в ступени;  $L$  и  $V$  — потоки водной и органической фаз;  $i$  — индекс ступени;  $j$  — индекс компонента. Система уравнений (4) вместе с уравнениями равновесия (1), (2), которые можно представить в виде

$$y_{i,j} = y_{i,j}(x_{i,1}, x_{i,2}, \dots, x_{i,m}), \quad (5)$$

и являются в приближении (1) математической моделью ступени экстрактора типа смеситель — отстойник.

Исследования показали [2], что структура потоков в смесителе — отстойнике с пульсационным перемешиванием (рис. 1) сравнительно сложна. Смесительная камера может быть описана как набор зон идеального смешения. Отстойную камеру можно представить как сочетание поршневого потока с диффузионной зоной, положение которой зависит от характера возмущения. Уравнения, описывающие аппарат с такой структурой потоков, весьма громоздки, и для их применения необходимо знать большое число гидродинамических параметров. Однако оказалось [2], что процесс с хорошей степенью точности описывается приближением, при котором смесительная камера является одним звеном идеального смешения, а отстойник — звеном чистого запаздывания:

$$\begin{aligned} \Omega_{x,i} \frac{dx_{i,j}}{dt} + \Omega_{y,i} \frac{dy_{i,j}}{dt} = \\ = Lx_{i-1,j}(t - \tau_{i-1}^*) + Vy_{i+1,j}(t - \tau_{i+1}) - \\ - Lx_{i,1}(t) - Vy_{i,j}(t), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\tau^*$  и  $\tau$  — времена пребывания водной и органической фаз в отстойнике;  $t$  — текущее время. Следует отметить, что численное интегри-

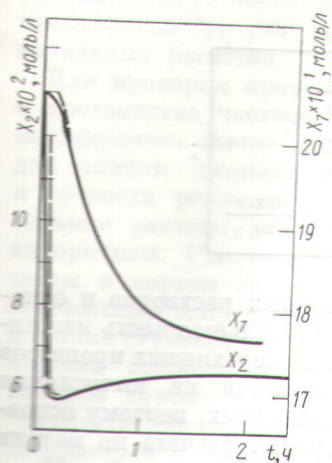


Рис. 2. Динамические характеристики первого экстрактора схемы «Шурекс» при различных возмущениях (переходные процессы по концентрации урана на второй и седьмой ступенях):

— расчет по модели (5) — (4); - - - - - расчет по модели (5) — (6).

рование системы (6) требует больших затрат машинного времени и значительного объема памяти ЭЦВМ\*.

Дальнейшие исследования показали [3, 5], что при рассмотрении динамики многоступенчатого экстрактора работу ступени в целом можно представить в виде звена идеального смещения, т. е. системой уравнений (4), (5). На рис. 2 показано сравнение результатов интегрирования систем (5) — (4) и (5) — (6) для экстрактора первого цикла «Шурекс». Видно, что кривые переходных процессов практически совпадают. Такое совпадение расчетов имеет место при некоторых ограничениях, например при достаточно большом числе ступеней (более пяти). Однако следует учитывать, что модель (6) является упрощенной. Измерения распределения времени пребывания в отстойной камере, проведенные импульсным методом, показали, что реальный процесс более близок к идеальному смещению, чем к поршневому режиму. Поэтому указанное ограничение отпадает. Следует отметить, что использование уравнения (5) предполагает высокую эффективность экстрактора (к. п. д. Мэрфи  $E = 1$ ), причем для аппаратов, показанных на рис. 1, это достаточно близко к действительности (учет к. п. д. см. ниже).

\* Этот недостаток имеет и алгоритм, предложенный Лово [12, 13], где допускается, что во всей ступени движение потоков поршневое, т. е. ступень целиком является звеном чистого запаздывания. Кроме того, в работе [13] коэффициент распределения либо принимается постоянным, либо описывается эмпирическими формулами, справедливыми в узком интервале концентраций.

### Учет изменения объемов фаз

Влияние изменения объемов фаз на изотермы экстракции рассматривалось в работе [14]. Его необходимо учитывать в том случае, когда концентрации урана и  $\text{HNO}_3$  достаточно велики. Наиболее простой способ учета изменения объемов фаз — переход к моляльным концентрациям, отнесенным к объемам чистых растворителей, которые остаются практически постоянными вследствие их малой взаимной растворимости. Концентрации исходных растворов, а также концентрации на ступенях экстрактора при  $t = 0$  и объемы чистых растворителей  $\bar{L}$  и  $\bar{V}$  рассчитываются по формулам:

$$X_U = 0,998x_U / (0,998 - 0,076x_U - 0,031x_N);$$

$$X_N = 0,998x_N / (0,998 - 0,076x_N - 0,034x_U);$$

$$Y_U = \rho_0 y_U / (\rho_0 - 0,067y_U - 0,034y_N);$$

$$Y_N = \rho_0 y_N / (\rho_0 - 0,067y_N - 0,034y_U);$$

$$\bar{L} = [(0,998 - 0,076x_U - 0,031x_N) / 0,998];$$

$\bar{V} = \bar{V}_0$ , так как в экстрактор подается чистый экстрагент. Величины  $\Omega_x$  и  $\Omega_y$  мало изменяются. После окончания процесса интегрирования можно опять вернуться к молярным концентрациям.

### Алгоритмы расчета

Математическая модель переходных процессов в экстракторе типа смеситель — отстойник представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка (4) и (5), где  $i = 1, \dots, N$  — число ступеней;  $j = 1, \dots, m$  — число компонентов. С помощью простых преобразований, с использованием записи

$$\frac{dy_{i,j}}{dt} = \sum_{k=1}^m \frac{\partial y_{i,j}}{\partial x_{i,k}} \frac{dx_{i,k}}{dt},$$

система (4) — (5) приводится к форме Коши, в которой она может интегрироваться на ЭЦВМ каким-либо известным методом (например, методом Эйлера или Рунге-Кутты).

Обозначим правые части уравнения (4)  $M_{i,j}$ , тогда для экстракционной системы, содержащей три макрокомпонента (уран, плутоний и  $\text{HNO}_3$ ), запишем

$$\begin{aligned} \frac{dx_{i,1}}{dt} &= \frac{\Delta_{i,1}}{\Delta_i}; & \frac{dx_{i,2}}{dt} &= \\ &= \frac{\Delta_{i,2}}{\Delta_i}; & \frac{dx_{i,3}}{dt} &= \frac{\Delta_{i,3}}{\Delta_i}, \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\Delta_i = \begin{vmatrix} \Omega_{x,i} + \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,1}} & \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,2}} & \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,3}} \\ \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,1}} & \Omega_{x,i} + \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,2}} & \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,3}} \\ \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,3}}{\partial x_{i,1}} & \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,3}}{\partial x_{i,2}} & \Omega_{x,i} + \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,3}}{\partial x_{i,3}} \end{vmatrix};$$

$\Delta_{i,1}$ ,  $\Delta_{i,2}$  и  $\Delta_{i,3}$  — определители, полученные соответствующей заменой в определителе  $\Delta_i$  первого, второго и третьего столбцов на столбец

$$\begin{vmatrix} M_{i,1} \\ M_{i,2} \\ M_{i,3} \end{vmatrix}; \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Для экстракционной системы, состоящей из двух макро- и двух микрокомпонентов (например: урана,  $\text{HNO}_3$  и микроколичества плутония, нептуния, соответственно индексы 1, 2, 3 и 4),

$$y_U = f_U(x_U, x_H); \quad y_H = f_H(x_U, x_H);$$

$$y_{Pu} = \alpha_{Pu}(x_U, x_H) x_{Pu}; \quad y_{Np} = \alpha_{Np}(x_U, x_H) x_{Np};$$

уравнение (4) приобретает следующий вид:

$$\frac{dx_{i,1}}{dt} = \frac{M_{i,1} \left( \Omega_{x,i} + \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,2}} \right) - \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,2}} M_{i,2}}{P_i};$$

$$\frac{dx_{i,2}}{dt} = \frac{M_{i,2} \left( \Omega_{x,i} + \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,1}} \right) - \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,1}} M_{i,1}}{P_i};$$

$$P_i = \left( \Omega_{x,i} + \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,1}} \right) \left( \Omega_{x,i} + \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,2}} \right) - \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,1}} \cdot \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,1}},$$

а для микрокомпонентов

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = \frac{M_{i,j} - \Omega_{y,i} \left( \frac{\partial y_{i,j}}{\partial x_{i,1}} \frac{dx_{i,1}}{dt} + \frac{\partial y_{i,j}}{\partial x_{i,2}} \frac{dx_{i,2}}{dt} \right)}{\Omega_{x,i} + \Omega_{y,i} \frac{\partial y_{i,j}}{\partial x_{i,j}}},$$

$$i = 1, 2, \dots, N; \quad j = 3, 4.$$

Значения частных производных  $\partial y_{i,j} / \partial x_{i,k}$  получают дифференцированием уравнений равновесия (5). Численное решение динамических уравнений (4), (5) дает распределение концентраций всех экстрагируемых компонентов по ступеням в обеих фазах в зависимости от

времени, составов исходных растворов и отношения потоков  $n = V/L$ . Большая часть машинного времени при расчете переходных процессов в экстракторе затрачивается на вычисления значений частных производных, поэтому основным источником ускорения расчета по модели (4) является переход от вычисления  $\partial y_{i,j} / \partial x_{i,k}$  дифференцированием довольно громоздких уравнений равновесия (5) к использованию разностных методов. Кроме того, поскольку при достаточно малом шаге интегрирования (при малом изменении переменных  $x_{i,j}$ ) равновесные концентрации  $y_{i,j}$  изменяются незначительно, можно предположить, что в течение нескольких шагов интегрирования частные производные остаются неизменными.

Для системы с двумя экстрагируемыми компонентами выражения для полных приращений концентраций на одном шаге интегрирования имеют вид:

$$\Delta y_{i,1} = \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,1}} \Delta x_{i,1} + \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,2}} \Delta x_{i,2};$$

$$\Delta y_{i,2} = \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,1}} \Delta x_{i,1} + \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,2}} \Delta x_{i,2}.$$

Пусть в течение двух шагов частные производные остаются постоянными. Тогда, делая два шага, получаем две независимые системы из двух уравнений для определения частных производных:

$$\left. \begin{aligned} \Delta y_{i,1}^{(1)} &= \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,1}} \Delta x_{i,1}^{(1)} + \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,2}} \Delta x_{i,2}^{(1)}, \\ \Delta y_{i,1}^{(2)} &= \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,1}} \Delta x_{i,1}^{(2)} + \frac{\partial y_{i,1}}{\partial x_{i,2}} \Delta x_{i,2}^{(2)}, \end{aligned} \right\} \text{1-й шаг}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta y_{i,2}^{(1)} &= \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,1}} \Delta x_{i,1}^{(1)} + \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,2}} \Delta x_{i,2}^{(1)}, \\ \Delta y_{i,2}^{(2)} &= \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,1}} \Delta x_{i,1}^{(2)} + \frac{\partial y_{i,2}}{\partial x_{i,2}} \Delta x_{i,2}^{(2)}, \end{aligned} \right\} \text{2-й шаг}$$

где верхний индекс означает номер шага.

Таким образом, только по приращениям переменных  $\Delta x_{i,j}$  и  $\Delta y_{i,j}$  на двух шагах интегри-

рования могут быть вычислены все частные производные  $\partial y_{i,j} / \partial x_{i,k}$  без каких-либо дополнительных расчетов.

Для проверки правильности предположения о постоянстве частных производных на двух последующих шагах интегрирования, а также для оценки экономии машинного времени и точности решения были проведены сравнительные расчеты по обычному и ускоренному алгоритмам. Рассчитывались переходные процессы в первом экстракторе схемы «Пурекс», содержащем одну промывную и четыре экстракционные ступени, для системы уранилнитрат — азотная кислота, экстракционное равновесие которой хорошо изучено [9].

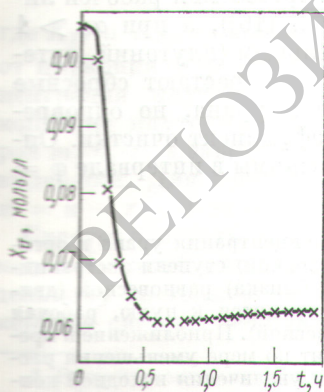
Расчеты показали, что для пятиступенчатого экстрактора и двухкомпонентной системы экономия машинного времени составила 33% — практически без потери точности результатов расчета (рис. 3, 4). При увеличении числа экстрагируемых компонентов экономия машинного времени должна быть соответственно больше.

Распределение компонентов в установившемся состоянии можно получить путем расчета динамики по уравнению (4) до момента окончания переходного процесса и выхода экстрактора на стационарный режим. Если в точном знании динамики нет необходимости, то расчет можно существенно ускорить, приняв  $\Omega_y = 0$ . Полученную систему

$$\Omega_{x,i} \frac{dx_{i,j}}{dt} = L(x_{i-1,j} - x_{i,j}) + V(y_{i+1,j} - y_{i,j}) \quad (8)$$

можно непосредственно интегрировать любым численным методом до выхода на стационарное состояние, когда

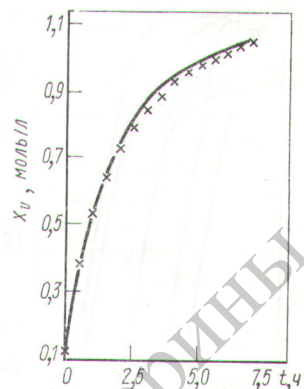
$$L(x_{i-1,j} - x_{i,j}) + V(y_{i+1,j} - y_{i,j}) = 0. \quad (9)$$



Р и с. 3. Переходный процесс по концентрации урана в промывной ступени при  $V = 115\%$  номинального:

— расчет частных производных дифференцированием уравнений равновесия (5);  $\times$  — расчет частных производных по приращением на двух ближайших шагах интегрирования

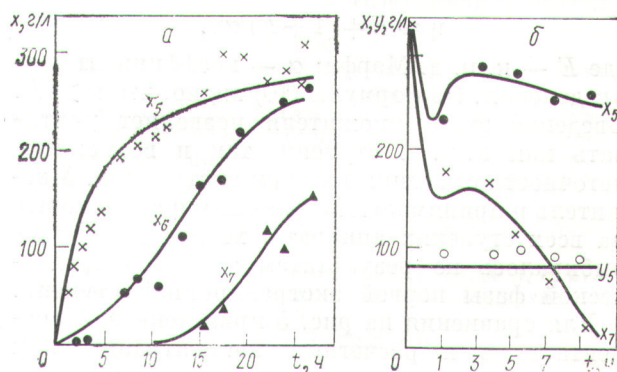
Р и с. 4. Переходный процесс по концентрации урана в первой экстракционной ступени при  $V = 80\%$  номинального (обозначения см. на рис. 3).



В работе [4] приводится алгоритм расчета статике экстракционных процессов, основанный на счете от ступени к ступени по уравнениям (5) и (9). Этот метод требует малых затрат машинного времени, но существенно зависит от выбора начального приближения и весьма чувствителен к ошибкам округления. Алгоритм ускоренного расчета статике, применимый для более сложных систем с дополнительными вводами и отборами потоков, приведен в работе [15].

#### Экспериментальная проверка математической модели

Модель проверялась на лабораторном экстракторе с девятью экстракционными и четырьмя промывными ступенями [2]. При расчетах вводился эффективный к. п. д. ступени  $\eta$  и вместо  $y_{i,j}$  использовалось произведение  $\eta y_{i,j}$ . Это вполне строго для экстракционной части при



Р и с. 5. Сравнение математической модели экстрактора (сплошные линии) с экспериментом (точки). Переходные процессы по концентрациям урана в водной фазе на выходах первой, второй и третьей экстракционных ступеней ( $x_5, x_6, x_7$  соответственно) и в органической фазе (на первой ступени ( $y_5$ )).

а — опыт № 1 (выход на равновесие); б — опыт № 2 (процесс при возникновении возмущения).

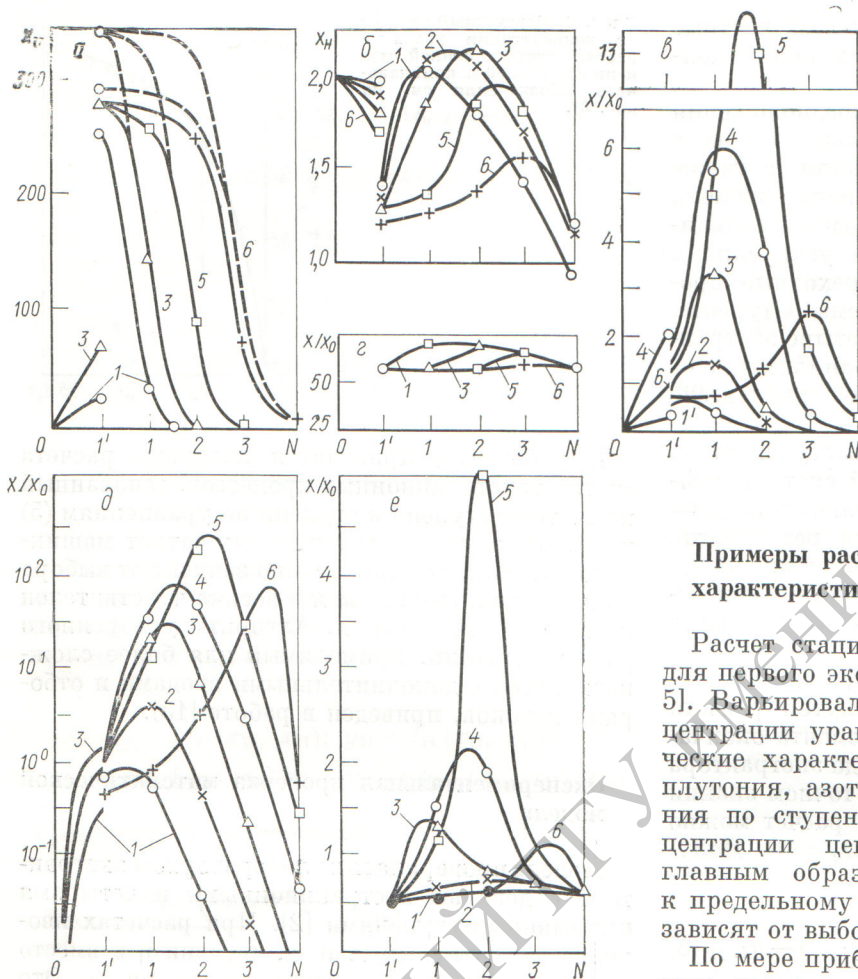


Рис. 6. Стационарные характеристики первого экстрактора схемы «Пурекс» (одна промывная и четыре экстракционные ступени) в зависимости от степени приближения к предельному режиму:

а — уран (г/л); б — азотная кислота (моль/л); в — плутоний ( $x_0$  — входная концентрация); г — цирконий; д — тринитрат нитрозорутения; е — суммарный рутений. Степень приближения к предельному режиму  $\phi$ : 1 — 0,76; 2 — 0,90; 3 — 0,99; 4 — 0,999; 5 — 0,9999; 6 — 0,99999; N — номер ступени; 1' — промывная ступень; — варьирование  $\phi$  за счет изменения отношения потоков, — — за счет изменения  $x_0$ .

### Примеры расчета экстракционных характеристик пурекс-процессов

Расчет стационарных состояний проводился для первого экстрактора схемы «Пурекс» [1—4, 5]. Варьировались потоки фаз, исходные концентрации урана и ТБФ. Найдено, что статические характеристики (распределение урана, плутония, азотной кислоты, рутения по ступеням экстрактора, сбросные концентрации ценных элементов) определяются главным образом степенью приближения  $\phi$  к предельному режиму\* и сравнительно слабо зависят от выбора параметров, влияющих на  $\phi$ .

По мере приближения  $\phi$  к единице урановая зона распространяется на все большее число ступеней (рис. 6, а) и возрастает внутреннее накопление плутония и рутения (рис. 6, в, е). Природа этого накопления рассмотрена в работе [16]. Для соединений с малыми  $\alpha$  ( $\text{HNO}_3$ , цирконий и др., когда  $\alpha n < 1$ ) накопление ограничено (условием пересечения рабочей линии и кривой равновесия [16]), а при  $\alpha n > 1$  оно может стать значительным (плутоний, рутений). При увеличении  $\phi$  возрастают сбросные концентрации плутония и урана, но одновременно повышается и коэффициент очистки. Оптимальными являются режимы в интервале  $\phi =$

высоком извлечении, когда

$$\eta \approx E + (1 + E)/\alpha n, \quad (10)$$

где  $E$  — к. п. д. Мэрфи;  $\alpha$  — коэффициент распределения. Из формулы (10) видно, что  $\eta > E$ . Введение этого множителя позволяет учитывать как к. п. д. ступени, так и возможную неточность описания изотерм экстракции. Множитель  $\eta$  принимался постоянным и одинаковым на всех ступенях аппарата, хотя его значение выбиралось по результатам анализов органической фазы первой экстракционной ступени.

Для сравнения на рис. 5 приведены экспериментальные и расчетные концентрации при переходных процессах в экстракторе, имевшем четыре промывные и девять экстракционных ступеней. Видно, что математическая модель, основанная на использовании уравнений (4) и (5), удовлетворительно описывает результаты эксперимента.

\* Режим, при котором концентрация урана в органической фазе на первой (входной) ступени экстракционной секции равна (очень близка) равновесной (движущая сила массообмена стремится к нулю, рабочая линия пересекается с равновесной). Приближение к предельному режиму происходит по мере уменьшения расхода органической фазы или увеличения исходной концентрации урана.

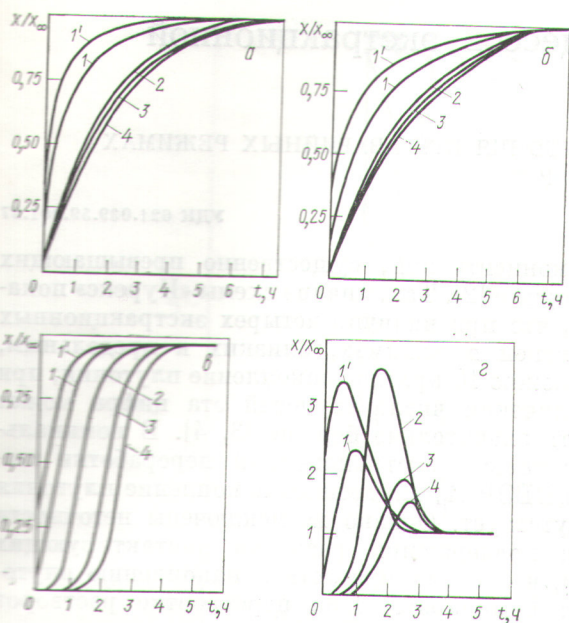


Рис. 7. Переходные процессы для первого экстрактора схемы «Пурекс»:

а — для урана при возмущении —17% по расходу органической фазы; б — то же для плутония; в — для урана при возмущении —27% по расходу органической фазы; г — то же для плутония;  $X_{\infty}$  — концентрация в стационарном режиме; цифры на кривых — номера ступеней.

= 0,9 ÷ 0,99. Если рассматривать экстрактор первого цикла изолированно\*, то возможны два варианта оптимизации. Первый вариант — работа на максимальном насыщении при допустимом значении сбросной концентрации плутония, при этом достигается максимальный коэффициент очистки, а поток органической фазы минимален. Второй вариант — введение критерия оптимальности типа «функции желательности», например:

$$Opt = K_{Zr}^m K_{Ru}^n / (X_N^{Pu})^r (q_{Pu})^s,$$

где  $K_{Zr}$  и  $K_{Ru}$  — коэффициенты очистки урана от циркония и рутения;  $X_N^{Pu}$  — сбросная концентрация плутония;  $q_{Pu}$  — внутреннее накопление плутония. Значения весовых факторов  $m, n, r, s$  зависят от типа твэла и времени выдержки. Для природного урана  $s = 0$ . При  $m = n = r = 1$  величина  $Opt = 0,95$ .

Следует отметить, что для поддержания режимов с высокой степенью приближения к предельному состоянию ( $\varphi \geq 0,9$ ) требуется применение системы регулирования по достаточно

чувствительному внутреннему параметру, например по положению уранового фронта в экстракторе [2,7].

Расчет переходных процессов также проводился для первого экстрактора схемы «Пурекс». Начальные условия соответствовали номинальному режиму. Отклонения по расходу органической фазы составляли —17 и —27% от номинального значения. Поведение микрокомпонента плутония в данном случае существенно отличается от поведения экстрагирующихся макрокомпонентов (рис. 7). Это связано с тем, что значения коэффициентов распределения плутония на ступенях экстрактора стабилизируются только после окончания переходного процесса по макрокомпонентам. На тех ступенях, где уран содержится в малых концентрациях, равновесие по урану и плутонию устанавливается одновременно. При переходе в область запрещенных режимов ( $V = 0,73$  номинального значения) поступающий в аппарат плутоний почти полностью сбрасывается.

Поступила в Редакцию 9/XI 1972 г.  
В окончательной редакции 14/II 1974 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А. М. и др. III Женевская конф. 1964, доклад СССР № 346.
2. Розен А. М., Мицкевич Ю. Г. В сб.: Жидкостная экстракция. Л., «Химия», 1969, с. 5.
3. Розен А. М. Atomic Energy Rev., 1968, v. 6, N 2, p. 59.
4. Розен А. М., Максимов В. Н., Решетько Ю. В. «Теор. основы хим. технол.», 1968, т. 2, № 3, с. 462.
5. Розен А. М., Решетько Ю. В., Зельвенский М. Я. В сб.: Тр. симп. СЭВ «Исследования в области переработки облученного топлива». Т. 1. Прага, изд. ЧКАЭ, 1972, с. 118.
6. Фрэнк Р. Математическое моделирование в химической технологии. М., «Химия», 1971.
7. Мицкевич Ю. Г., Богатова Л. С. Автоматическое управление технологическими процессами радиохимических производств. М., Атомиздат, 1970.
8. Розен А. М. «Атомная энергия», 1957, т. 2, вып. 5, с. 445.
9. Розен А. М. В сб.: Экстракция. Вып. 1. М., Атомиздат, 1962, с. 5.
10. Розен А. М. «Радиохимия», 1968, т. 10, № 3, с. 273.
11. Розен А. М., Карташева Н. А. «Радиохимия», 1971, т. 13, № 2, с. 299.
12. Fubanks I., Lowe J. Ind. Eng. Chem., 1968, v. 7, N 2, p. 172.
13. Lowe J. Ibid, p. 362.
14. Розен А. М., Решетько Ю. В. «Радиохимия», 1970, т. 12, № 1, с. 3.
15. Измайлов А. В., Мицкевич Ю. Г., Мальцев П. М. «Теор. основы хим. технол.», 1972, т. 6, № 2, с. 290.
16. Розен А. М. «Атомная энергия», 1959, т. 7, вып. 3, с. 277.

\* Вопросы оптимизации нескольких аппаратов или цикла будут рассмотрены отдельно.