

щадным низко- и среднетемпературным гидротермальным метаморфизмом, со следами поздней тектоно-магматической активизации. Не менее благоприятными являются также районы распространения древних вулканогенных накоплений такого же состава, испытавших метаморфизм зеленосланцевой фации и затем подвергшихся гидротермальному воздействию.

Таким образом, уран, содержащийся в вулканогенных породах, может мигрировать только после серьезной перекристаллизации породообразующего вещества или после его полного разрушения, что может осуществиться либо в процессах метаморфизма, либо в экзогенных процессах, когда наступает химическое разложение пород. Эффузивно-эксплозивные образования обычно претерпевают максимальные метаморфические превращения уже в эпигенетическую стадию их существования (много времени спустя после затухания вулканов) в связи с проявлением наложенного глубинного тектоно-магматизма, затрагивающего и полностью видоизменяющего вулканогенные толщи.

Поступила в Редакцию 15/VII 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams I. Nuclear Geology. N.Y., 1954.
2. Rocholt I. e. a. «Econ. Geol.», 1971, v. 66, p. 1061.

УДК 621.039:59.001.57

Математическое моделирование процессов экстракционной переработки ядерного горючего

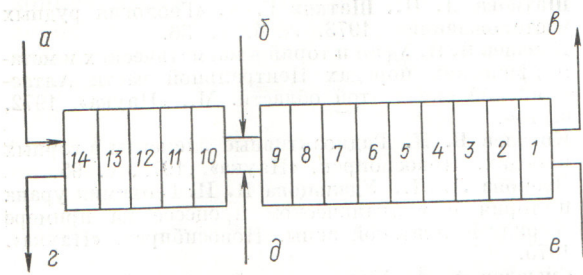
4. РАЗДЕЛЕНИЕ УРАНА И ПЛУТОНИЯ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ РЕЭКСТРАКЦИИ
РОЗЕН А. М., ЗЕЛЬВЕНСКИЙ М. Я.

Наряду с очисткой раствора облученных твэлов от осколочных элементов отделение плутония и нептуния от урана — важнейшая задача экстракционной технологии переработки ядерного топлива. Широко распространены здесь методы химического перевода плутония и нептуния в неэкстрагируемые формы, их реэкстракция с последующей передачей на аффинаж [1—3]. Эти методы надежны, но имеют ряд недостатков: необходимо создавать специальные установки для получения реагентов; при использовании восстановителей типа солей железа ухудшается солевой состав раствора; при использовании U (IV) необходима его стабилизация.

3. Шаткова Л. Н., Шатков Г. А. «Геология рудных месторождений», 1973, № 4, с. 36.
4. Ковалев В. П. Уран и торий в магматических и метаморфических породах Центральной части Алтае-Саянской складчатой области. М., «Наука», 1972, с. 164.
5. Ковалев В. П. Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 95.
6. Леонова Л. Л., Удальцова Н. И. Геохимия урана и тория в вулканическом процессе на примере Курило-Камчатской зоны. Новосибирск, «Наука», 1975.
7. Смыслов А. А. Уран и торий в земной коре. Л., «Недра», 1974.
8. Смorchков И. Е. В сб.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., «Наука», 1966, с. 119.
9. Ковалев В. П., Малышева З. В. «Геохимия», 1971, № 7, с. 855.
10. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1966.
11. Sylwestrzak H. «Bull. Institut geol.», Warshava (259), 1972, v. 21, p. 5.
12. Елисеева О. П., Омеляненко Б. И., Смorchков И. Е. «Зап. Всесоюз. Минералог. об-ва», 1974, т. 103, с. 508.
13. Neuerburg G., Antweiler I., Bieler V. 20th Congr. Geol. Intern., Resumenes Presentados, Mexico, 1956, p. 221.
14. Кулик Н. А., Мельгунов С. В., Гавшин В. М. В сб.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 229.
15. Митропольский А. С., Ковалев В. П., Мельгунов С. В. В сб.: Геохимия и условия образования руд золота и редких металлов. Новосибирск, «Наука», 1972, с. 88.

В последнее время пытались разработать методы разделения U, Pu и Np, свободные от указанных недостатков [4, 5]. В частности, в одной из схем применены реэкстракция концентрированным урановым раствором для полного насыщения экстрагента ураном и вытеснение им плутония и нептуния из экстракта в водную фазу [5] (этот процесс получил название вытеснительной реэкстракции).

Возможность проведения вытеснительных процессов обусловлена химизмом экстракции три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ) и другими нейтральными фосфорорганическими соединениями — образованием комплексов солей металлов с экстрагентом [6] и конкуренцией между раз-



Р и с. 1. Схема и параметры номинального режима процесса вытеснительной реактрракции [5]:

$a - V' = 156$ л/ч; 30% ТБФ; $b - V^0 = 640$ л/ч; $Y_U^0 = 78$, $Y_{Pu}^0 = 0,47$, $Y_{Np}^0 = 0,08$ г/л; $c - V^0 + V' = 796$ л/ч; $Y_U^{ВЫХ} = 110$, $Y_{Pu}^{ВЫХ} = 10^{-6}$, $Y_{Np}^{ВЫХ} = 10^{-7}$ г/л, $Y_{HNO_3}^{ВЫХ} = 0,01$ М; $d - L = L^0 + L' = 232$ л/ч; $X_U^{ВЫХ} = 0,01$, $X_{Pu}^{ВЫХ} = 1,3$, $X_{Np}^{ВЫХ} = 0,22$ г/л, $X_{HNO_3}^{ВЫХ} = 1$ М; $e - L' = 11,6$ л/ч, 10 М HNO_3 ; $e - L^0 = 220$ л/ч, $X_U^0 = 172$ г/л, $X_{HNO_3}^0 = 0,01$ М; 1—14 — номера ступеней

личными металлами за свободный экстрагент [7, 8].

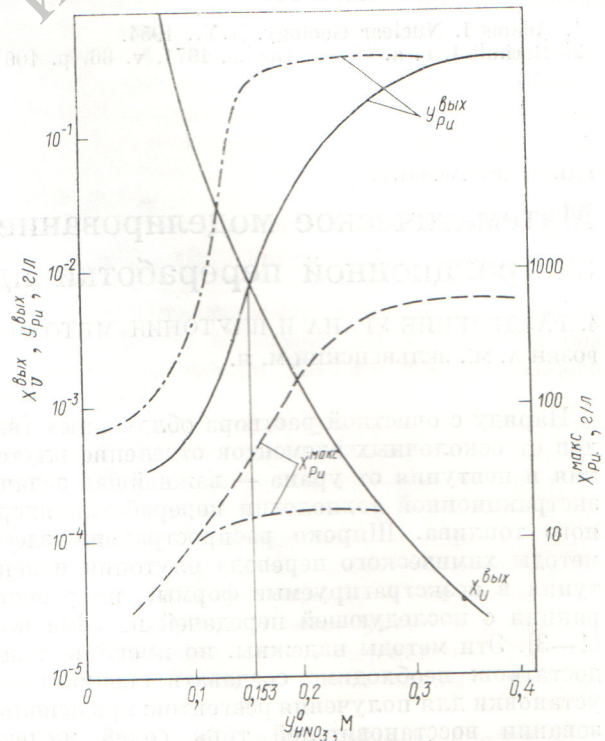
Насыщение органической фазы ураном широко используется для увеличения очистки ценных элементов от осколков деления; некоторые количественные оценки даны в работе [9], где приведены статические характеристики процесса пурекс и отмечено, что по мере приближения к предельному режиму расширяется урановая зона, улучшается очистка ценных элементов, но одновременно увеличивается их концентрация в сбросном растворе (рафинате). Кроме того, возникают циркуляция элементов в каскаде и внутреннее накопление плутония [8, 9].

В настоящей работе проведено исследование характеристик процесса вытеснительной реактрракции, для чего был применен метод математического моделирования. Использованы математическая модель и алгоритм экстракционных процессов, описанные в работах [10, 11]*. Для простоты при расчетах было допущено, что плутоний и нептуний — микрокомпоненты (часть расчетов выполнена с учетом собственной концентрации плутония). Использовались уравнения экстракционного равновесия, приведенные в работе [12]. Схема, обозначения и параметры номинального режима варианта вытеснительной реактрракции [5], рассчитанного на производительность ~ 1 т/сут по урану, приведены на рис. 1. Основные показатели процесса —

содержание плутония в урановом экстракте ($Y_{Pu}^{ВЫХ}$) и урана в плутониевом реактрракте ($X_U^{ВЫХ}$). Первая величина характеризует достигнутую очистку урана от плутония, вторая — очистку плутония от урана. Для получения кондиционного разделения надо, чтобы $Y_{Pu}^{ВЫХ} \leq 10^{-6}$ г/л, а $X_U^{ВЫХ} \leq 10^{-2}$ г/л $\approx 4 \cdot 10^{-5}$ М.

Задача расчетов — изучение характеристик процесса при различных изменениях параметров режима: состава исходного органического раствора (Y_U^0 и $Y_{HNO_3}^0$), содержания урана в реактрракте (X_U^0), потоков экстрагента (V') и реактрракта (L^0), отношения потоков и числа ступеней в реактрракционной ($n_{ра}$) и доэкстракционной секциях урана (N_3), места ввода потока (L') подпиточной 10 М HNO_3 (N_{HNO_3}). Номинальным был выбран режим, указанный в патенте [5], дополненный значением $Y_{HNO_3}^0 = 0,153$ М*; в каждом режиме только

* В патенте [5] $Y_{HNO_3}^0$ не указано, оно выбрано с использованием зависимости $Y_{Pu}^{ВЫХ}$ и $X_U^{ВЫХ}$ от $Y_{HNO_3}^0$ (см. рис. 2) как дающее максимальное разделение урана и плутония.



Р и с. 2. Зависимость показателей разделения урана и плутония и накопления плутония в водной фазе от кислотности исходного органического раствора (--- расчет плутония как макрокомпонента)

* В работе [10] показана и корректность моделей.

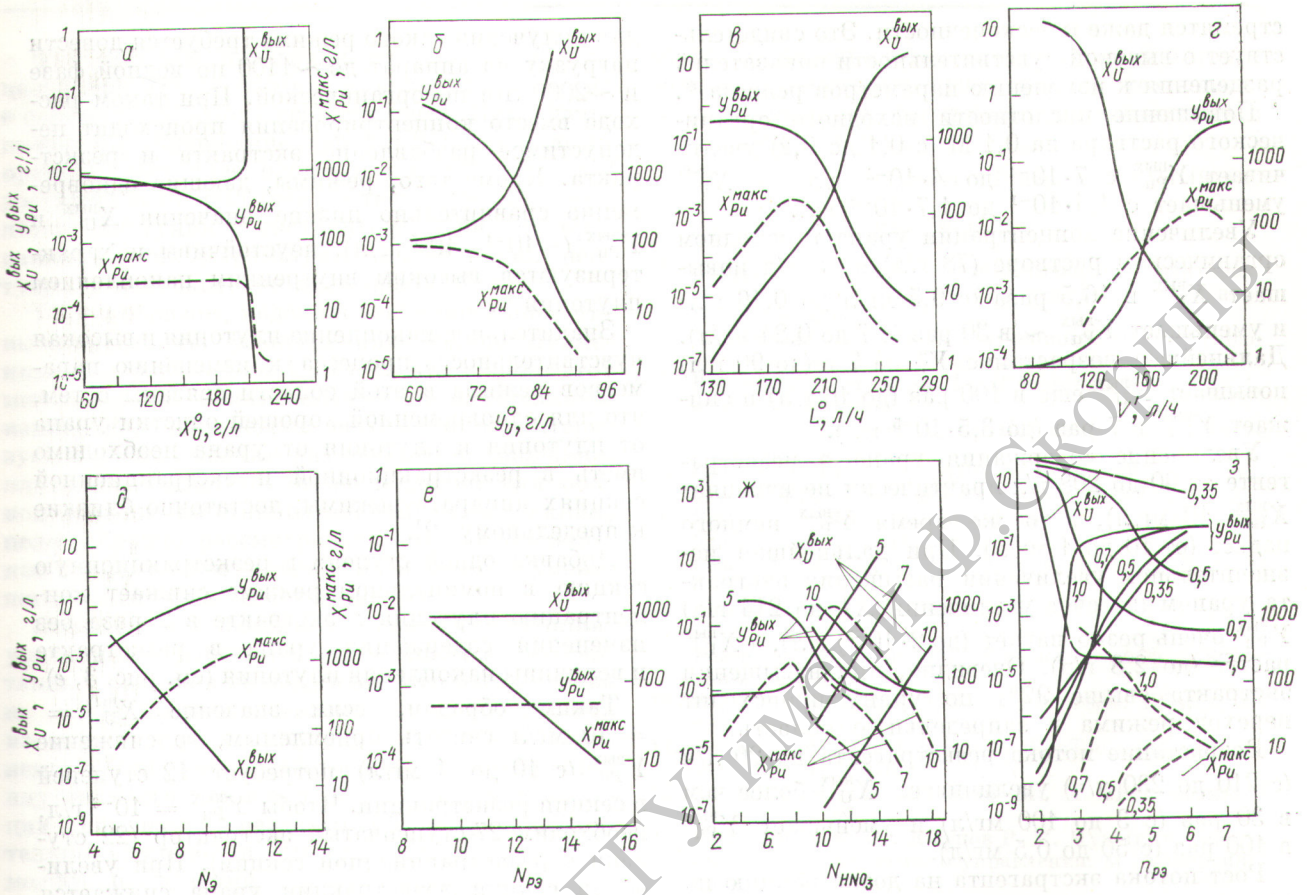


Рис. 3. Зависимость показателей разделения урана и плутония (—) и накопления плутония в водной фазе (---) от параметров режима вытеснительной рекстракции:

а — концентрации урана в рекстрагенте; б — концентрации урана в исходном органическом растворе; в — потока рекстрагента; г — потока ТБФ на доэкстракцию; д — числа ступеней в секции доэкстракции; е — числа ступеней в секции рекстракции; ж — ступени подачи N_H кислотной подпитки (потока L') (цифры у кривых — N_g); з — отношения потоков $n_{pз} = \frac{V^0 + V'}{L^0}$

(цифры у кривых — $n_a = \frac{V'}{L^0 + L'}$)

один параметр отличался от своего номинального значения. Результаты расчетов в виде зависимостей $Y_{Pu}^{вых}$ и $X_U^{вых}$ и величины накопления плутония $X_{Pu}^{вых}$ от указанных параметров приведены на рис. 2, 3.

Расчеты показали, что резкое уменьшение содержания плутония в урановой фракции (экстракте) сопровождается резким ухудшением показателя на другом конце каскада (возрастанием содержания урана в плутониевом рекстракте) и наоборот. Так, при увеличении концентрации урана в исходном органическом растворе, потока рекстрагента, концентрации урана в рекстрагенте уменьшается содержание плутония в экстракте, но зато увеличивается концентрация урана в рекстракте (см. рис. 3, а, б, в). При увеличении кислотности исходного органического раствора, потока

экстрагента на доэкстракцию, отношения потоков в экстракционной и рекстракционной секциях концентрация плутония в экстракте увеличивается, а содержание урана в рекстракте падает (см. рис. 2 и 3, г, з). Все зависимости дают точку пересечения кривых $Y_{Pu}^{вых}$ и $X_U^{вых}$ (т. е. максимальное разделение урана и плутония) на уровне 10 мг/л, что является приемлемым значением для содержания урана в рекстракте, но слишком высоким для содержания плутония в экстракте. Интересно, что в окрестности точки пересечения все кривые имеют очень большой наклон, т. е. малому изменению параметров соответствует весьма значительное изменение $Y_{Pu}^{вых}$ и $X_U^{вых}$. В некоторых случаях производные $\partial Y_{Pu}^{вых} / \partial \alpha$ и $\partial X_U^{вых} / \partial \alpha$ (α — параметр режима)

стремятся даже к бесконечности. Это свидетельствует о высокой чувствительности показателей разделения к изменению параметров режима*.

Повышение кислотности исходного органического раствора на 0,1 М (с 0,1 до 0,2) увеличивает $Y_{Pu}^{ввх}$ с $7 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ г/л, а $X_U^{ввх}$ уменьшает с $1,4 \cdot 10^{-1}$ до $1,7 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Увеличение концентрации урана в исходном органическом растворе (78 г/л) на 5 г/л повышает $X_U^{ввх}$ в 16,5 раза (с 9,5 мг/л до 0,16 г/л) и уменьшает $Y_{Pu}^{ввх}$ ~ в 30 раз (с 7 до 0,24 мг/л). Дальнейшее возрастание Y_U^0 на 7 г (до 90 г/л) повышает $X_U^{ввх}$ еще в 100 раз (до 16 г/л) и снижает $Y_{Pu}^{ввх}$ в 7 раз (до $3,5 \cdot 10^{-5}$ г/л).

Увеличение содержания урана в реэкстрагенте от 60 до 208 г/л практически не изменяет $X_U^{ввх}$ (10 мг/л), в то же время $Y_{Pu}^{ввх}$ немного падает (от 10 до 1 мг/л). При дальнейшем незначительном увеличении насыщения экстракта ураном (за счет увеличения X_U^0 до 214 г/л) $Y_{Pu}^{ввх}$ очень резко падает (до $2 \cdot 10^{-5}$ г/л), а $X_U^{ввх}$ растет (до 2,8 г/л). Очевидно, при насыщении экстракта свыше 92% по урану происходит переход режима в запредельную область.

Возрастание потока реэкстрагента на 20 л/ч (с 210 до 230 л/ч) увеличивает $X_U^{ввх}$ более чем в 30 раз (с 3 до 100 мг/л) и уменьшает $Y_{Pu}^{ввх}$ в 100 раз (с 50 до 0,5 мг/л).

Рост потока экстрагента на доэкстракцию на 30 л/ч (с 140 до 170 л/ч) увеличивает $Y_{Pu}^{ввх}$ в 60 раз (с 0,5 до 30 мг/л) и уменьшает $X_U^{ввх}$ также в 60 раз (с 0,14 до 0,0024 г/л).

Увеличение отношения потоков в реэкстракционной секции (расчет проводился для значений 2,0—7,0 через 1,0), повышает $Y_{Pu}^{ввх}$ на несколько порядков и менее резко уменьшает $X_U^{ввх}$. При возрастании $n_э$ наклон кривых $X_U^{ввх} = f(n_{рэ})$ и $Y_{Pu}^{ввх} = f(n_{рэ})$ резко увеличивается; точка пересечения этих кривых смещается в область более низких концентраций и одновременно в сторону меньших $n_{рэ}$ (см. рис. 3, з). Точка пересечения, лежащая на уровне 1 мг/л при $n_{рэ} \approx 2,6$ и $n_э = 1,0$, соответствует значительным нагрузкам на экстрактор: по водной фазе ~500, по органической ~1000 л/ч. Расчеты для $n_э = 1,2$ показали, что точка пересечения будет лежать при $n_{рэ} < 2,0$;

для получения такого режима требуется довести нагрузку на аппарат до ~1100 по водной фазе и ~2000 л/ч по органической. При таком расходе вместо концентрирования происходит недопустимое разбавление экстракта и реэкстракта. Кроме того, режимы, дающие одновременно сравнительно низкие значения $X_U^{ввх}$ и $Y_{Pu}^{ввх}$ (~ 10^{-4} — 10^{-5} г/л), неустойчивы и характеризуются высоким внутренним накоплением плутония*.

Значительное накопление плутония и высокая чувствительность процесса к изменению параметров режима в этой области связаны с тем, что для одновременной хорошей очистки урана от плутония и плутония от урана необходимо иметь в реэкстракционной и экстракционной секциях аппарата режимы, достаточно близкие к предельному [9].

Добавка одной ступени в реэкстракционную секцию в номинальном режиме снижает концентрацию плутония в экстракте в 2 раза без изменения содержания урана в реэкстракте и величины накопления плутония (см. рис. 3, е).

Таким образом, если значение $X_U^{ввх} = 10$ мг/л считать приемлемым, то снижение $Y_{Pu}^{ввх}$ (с 10 до 1 мг/л) потребует 12 ступеней в секции реэкстракции. Чтобы $Y_{Pu}^{ввх} = 10^{-6}$ г/л, необходим 27-ступенчатый экстрактор (22 ступени в реэкстракционной секции). При увеличении секции доэкстракции урана снижается его содержание в реэкстракте в восемь раз на одну ступень, однако при этом растут потери плутония с экстрактом (в два раза на одну ступень), и резко возрастает накопление плутония (рис. 3, д).

Расчеты для аппарата с различным числом ступеней в секции доэкстракции (5, 7 и 10) показали, что смещение точки выхода подпиточной кислоты в сторону выхода реэкстракта, увеличивая содержание урана в реэкстракте примерно в три раза, уменьшает потери плутония с экстрактом примерно в 2 раза, но не ниже $Y_{Pu}^{ввх} \approx 1$ мг/л (см. рис. 3, ж).

* Расчет распределения плутония как микрокомпонента завышает значение его накопления. Поэтому приведенное значение $X_{Pu}^{макс}$ следует считать ориентировочным, дающим лишь качественную картину. При увеличении концентрации плутония в процессе накопления он становится макрокомпонентом, способным конкурировать с ураном за «свободный» экстрагент; его накопление должно снижаться. Это видно из рис. 2, где результаты расчета для макроплутония показаны штрих-пунктиром, однако картина, полученная расчетом для микроколичеств плутония, качественно правильна.

* Чувствительностью в теории автоматического регулирования называется вектор $dX(t, \alpha)/d\alpha$, где $X = \|x_i\|$ — вектор фазовых координат системы [13]. Величины $dx/d\alpha$ являются его составляющими и называются функциями чувствительности.

Что касается поведения нептуния, то концентрация его в урановом экстракте зависит в основном от потока реэкстрагента. При уменьшении L^0 содержание нептуния в выходящей органической фазе растет и при $L^0 = 120$ л/ч достигает ~ 10 мг/л (что соответствует 14%-ной потере нептуния с экстрактом). При варьировании других параметров концентрация нептуния в экстракте не превышала 10^{-10} г/л.

Таким образом, моделирование показало, что вытеснительную реэкстракцию можно применить для разделения U, Pu и Np, однако этот метод весьма чувствителен к незначительным изменениям параметров режима и характеризуется очень высоким внутренним накоплением плутония. Вероятно, он не подойдет для полной замены восстановительной реэкстракции; целесообразно рассматривать его как дополнение к химическим методам, позволяющее уменьшить количество восстановителя.

Показатели разделения урана и плутония, указанные в работе [5], ни в одном из рассчитанных режимов не получены. Это расхождение не может быть следствием неточности расчета из-за рассмотрения плутония как микрокомпонента. При учете собственной концентрации плутония его концентрация в урановой фракции повышается, разделение U и Pu дополнительно ухудшается (см. рис. 2). Расхождение между расчетными и патентными данными,

вероятно, связано с тем, что в описании патента опущены некоторые существенные технологические операции (например, дополнительная плутониевая ветвь).

Поступила в Редакцию 6/VIII 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Переработка топлива энергетических реакторов. Сб. статей. Пер. с англ. Под ред. В. Б. Шевченко. М., Атомиздат, 1972.
2. Химическая технология облученного ядерного горючего. Под ред. В. Б. Шевченко. М., Атомиздат, 1974.
3. Шевченко В. В. и др. IV Женевская конф., 1974, докл. № 49/P-435
4. Ortega J., Rushood A. «Anales de Quimica», 1973, v. 69, № 1, p. 117.
5. Патент США, № 3714324, опубл. 30/I 1973 г., патент ФРГ, № 1929512 (опубл. 5/III 1970 г.).
6. Best G., McKay H., Woodgate P. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1957, v. 4, p. 315.
7. Розен А. М. «Атомная энергия», 1957, т. 2, № 5, p. 445.
8. Розен А. М. «Атомная энергия», 1959, т. 7, № 3, p. 277.
9. Розен А. М. и др. III Женевская конф., 1964, докл. № 346.
10. Розен А. М. и др. «Атомная энергия», 1974, т. 37, вып. 3, с. 187.
11. Розен А. М., Зельвенский М. Я. «Теор. основы хим. технологии», 1976, т. 10, № 5.
12. Розен А. М., Зельвенский М. Я. «Радиохимия», 1976, т. 18, № 5.
13. Розенвассер Е. Н., Юсупов Р. М. Чувствительность систем автоматического управления. М., «Энергия», 1969.

УДК 621.039:59:001.57

Математическое моделирование процессов экстракционной переработки ядерного горючего

5. РАЗДЕЛЕНИЕ УРАНА И ПЛУТОНИЯ МЕТОДОМ РЕЭКСТРАКЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТОЙ

РОЗЕН А. М., ЗЕЛЬВЕНСКИЙ М. Я.

Если при восстановительной реэкстракции разделения урана и плутония добиваются переводом последнего в слабоекстрагируемую форму [1], а при вытеснительной — с помощью высокого насыщения органической фазы ураном [2, 3], то в процессе разделительной реэкстракции слабой азотной кислотой используется зависимость коэффициента разделения урана и плутония от концентрации нитрат-ионов:

$$\beta_{U/Pu} = \alpha_{U(VI)} / \alpha_{Pu(IV)} = \tilde{K}_{U(VI)} / \tilde{K}_{Pu(IV)} [NO_3^-]^2.$$

Так как константы экстракции урана и плутония сильно различаются ($\tilde{K}_{U(VI)} \gg \tilde{K}_{Pu(IV)}$), при

малых кислотностях ($[NO_3^-] \sim X_{HNO_3}$) коэффициент разделения β будет сравнительно высоким. Схема, предложенная в работе [4], основана на использовании в качестве реэкстрагента 0,3 М HNO_3 (рис. 1).

В настоящей статье методом математического моделирования исследуется разделительная реэкстракция, сравниваются результаты расчета с экспериментом и сопоставляются два процесса разделения урана и плутония без применения восстановителей.

Для этого проведены расчеты схемы [4] и найдены характеристики процесса $Y_{Pu}^{ВЫХ}$, $X_U^{ВЫХ}$,