

УДК 66.061.3:546.799.4

© 2000

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ НАКОПЛЕНИЯ ПЛУТОНИЯ В ГОЛОВНОМ
ЭКСТРАКТОРЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ АЭС

Е.Г. Дзекун, В.Д. Мельников, В.М. Стариков, А.Н. Машкин, В.П. Потапов
Россия, г. Озерск, ПО «Маяк»

Б.Я. Зильберман, Ю.С. Федоров, Д.Н. Кухарев
Россия, г. Санкт-Петербург, НИО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина»

Проведено исследование аварийных (запредельных) режимов экстракции в головном экстракторе Пурекс-процесса для переработки ОЯТ АЭС. При работе на стендовой установке показано, что при увеличении расхода исходного уран-плутониевого раствора на 22% от номинального режима или уменьшении расхода органической фазы на такую же величину накопление плутония не превышает 12 г/л при его содержании в исходном растворе около 2–3 г/л. Аналогичные результаты получены на действующем оборудовании завода РТ-1. При сопоставлении экспериментальных результатов с расчетными было обнаружено, что в ходе эксперимента происходит более быстрое движение фронта урана и плутония по сравнению с расчетом, а высота пика оказывается ниже.

В ходе процесса экстракционной переработки ОЯТ АЭС могут возникать сбои в подаче реагентов, а также нерегистрируемые изменения состава растворов, в результате чего в ступенях головного экстрактора I цикла возможен сбой профиля распределения компонентов, заключающийся, в частности, в значительном накоплении плутония, что потенциально опасно с точки зрения обеспечения ядерной безопасности головного экстрактора. Знание условий, приводящих к аварийному накоплению Pu, величины и длительности его накопления является залогом безаварийной работы I экстракционного цикла.

Исследования по возможному накоплению Pu в аварийных режимах проводятся многие годы. Как правило, накопление Pu в аппаратах применительно к технологии Пурекс-процесса изучают путем расчетов на компьютере, моделируя различные нарушения [1–4], а также экспериментально, заменяя Pu(IV) на U(IV) [5, 6]. Хотя такие исследования и представляют научную ценность, судить на их основании о

реальном накоплении Pu в экстракционном аппарате можно лишь ориентировочно.

Особенностью накопления Pu при таком нарушении технологического режима является то, что экстракция Pu(IV) осуществляется в условиях высокой загрузки экстрагента ураном, концентрация которого в органической фазе достигает 110 г/л и выше, а в водной – более 200 г/л. В этих условиях наблюдаются некоторые специфические особенности, характерные для экстракции элементов в насыщенных системах [7], которые оказывают значительное влияние на накопление Pu в аварийном (запредельном) режиме.

Проведение исследований на стендовых установках и на действующем промышленном оборудовании необходимо в плане определения запаса по ядерной безопасности для действующего оборудования в случае аварийных (запредельных) режимов. Сопоставление полученных результатов с расчетами позволит скорректировать математические модели, используемые для расчетов таких ситуаций, и повысить предсказуемость таких режимов.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для изучения накопления Pu в запредельных (аварийных) режимах использовали стендовую установку. Затем контрольный опыт был поведен на действующем оборудовании завода РТ-1.

Работу по изучению режимов накопления плутония на стенде проводили с использованием раствора состава 250 г/л U, 2 г/л Pu, 3 моль/л HNO₃. Исходный раствор готовили введением соответствующего количества уранилнитрата, концентрированного азотнокислого раствора Pu(IV) и азотной кислоты марки х.ч. Экстрагентом являлся раствор 30% ТБФ в тридекане, подававшийся с расходом ~650 мл/ч. За номинальный принимали ре-

жим, при котором насыщение органической фазы составляло около 90 г/л урана. Технологическая схема лабораторной установки представлена на рис. 1.

В экстракционной установке использовали экстракторы типа смеситель-отстойник с пульсационным перемешиванием фаз в смесительной камере объемом 10 см³ и с объемом камеры расслаивания ~70 см³. Дозировку растворов осуществляли с помощью пропорционального дозатора со сменными емкостями. Экстракционная установка работала в непрерывном режиме в течение 15 сут. Технологический процесс контролировали отбором проб экстракта, рафината, реэкстракта плутония и реэкстракта урана. По окончании отработки режима проводили поступенчатый пробоотбор.

Завершающий эксперимент был проведен на действующем оборудовании завода РТ-1, предназначенном для переработки облученного топлива ВВЭР-440. Технологическая схема включала четыре аппарата. На первом аппарате осуществляли экстракцию урана и плутония, а также промывку экстракта; на втором аппарате проводили операцию реэкстракции плутония и отмывку реэкстракта от урана; третий экстрактор предназначался для реэкстракции урана, а четвертый — для карбонатной промывки обратного экстрагента. В эксперименте использовали 29% ТБФ в предельных углеводородах (РЭД-1). Температура в головном экстракторе составляла 27 °С. Для этих же условий были проведены расчеты.

Из-за трудностей контроля концентрации плутония в экстракционной зоне головного аппарата, обусловленных влиянием нейтронного потока кюрия-244 и высоким значением МЭД гамма-излучения, заводской эксперимент проводили с использованием модельного исходного раствора, не содержащего посторонних α-излучателей. Для приготовления исходного раствора использовали азотную кислоту, очищенный концентрат урана и концентрат плутония, который был предварительно получен при штатной переработке топлива ВВЭР-440 с выгоранием 20–25 ГВт/сут.

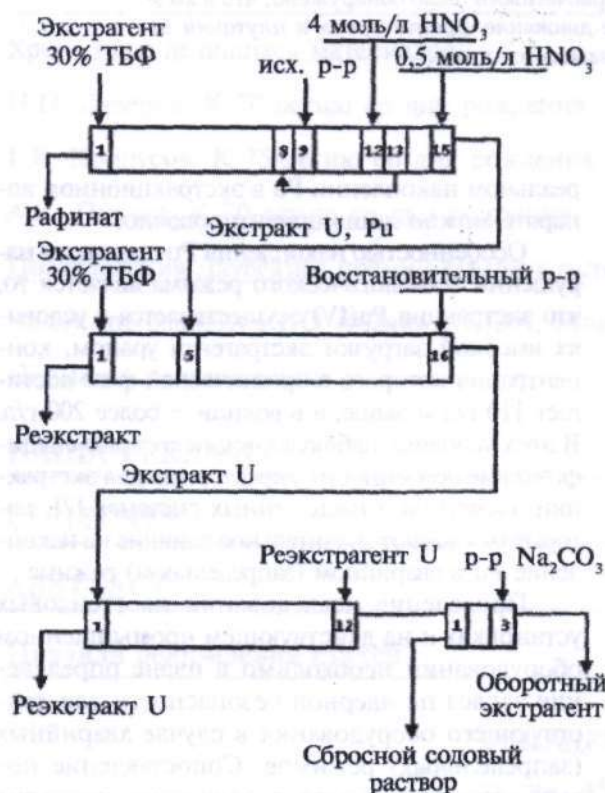


Рис. 1. Технологическая схема стендовой установки

Всего в эксперименте было использовано 37,5 кг Pu. Исходной модельный раствор содержал около 3 моль/л азотной кислоты, 235 ± 15 г/л урана и $2,2 \pm 0,5$ г/л плутония.

Головной экстрактор был предварительно отмыт от компонентов реального раствора. Затем было проведено заполнение ступеней экстрактора ураном и осуществлена подача исходного раствора, содержащего плутоний. После достижения номинального режима был проведен переход к запредельному режиму увеличением расхода исходного продукта на 22%. Все остальные аппараты работали в обычном режиме.

Для контроля запредельного режима использовали приборы нейтронного контроля (ПНК), установленные в водных фазах 15, 11, 8 и 6 ступеней головного аппарата и 1, 3, 5, 9 ступеней аппарата рекстракции плутония. По мере движения фронта плутония по экстракционной зоне «головного» аппарата ПНК из 8 и 6 ступеней передвигали в 4 и 1 ступени; благодаря отбору проб из этих ступеней показания прибора были откорректированы. Концентрацию урана в водной фазе определяли с помощью пьезометрического плотномера в 9 и 10 ступенях и в органической фазе в 10 ступени.

За время изучения запредельного режима было проведено несколько отборов проб из ступеней аппарата. Кроме этого, осуществляли постоянный контроль процесса, анализируя уран, плутоний и азотную кислоту в рафинате, экстракте и рекстракте плутония.

Расчеты по определению накопления плутония в запредельном режиме были выполнены по усовершенствованной программе, которая более подробно описана в [2]. Следует отметить, что при расчете смеситель экстракционного аппарата принимали как узел идеального перемешивания, а отстойник экстрактора — как зону чистого запаздывания. Кроме этого, при расчете коэффициентов распределения элементов учитывались поправки, связанные с особенностями распределения в 30% ТБФ в области высокого насыщения экстрагента уранилнитратом как четырехвалентного плутония [7], так и азотной кислоты [8].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее вероятными нарушениями, приводящими к аварийному накоплению Pu в головном экстракторе, являются увеличение подачи исходного уран-плутониевого раствора на 15–30% от номинального расхода или аналогичное уменьшение подачи экстрагента, а также увеличение концентрации урана в исходном растворе. При этом концентрация урана в ступени ввода питания экстрактора повышается, так как экстрагент не может извлечь все количество поступающего урана. Фронт урана начинает двигаться в направлении выхода рафината и вытеснять в него Pu(IV). При этом из-за значительной крутизны уранового фронта в первых ступенях экстрактора некоторое время уран отсутствует, и в этих ступенях Pu(IV) экстрагируется. Таким образом, на границу уранового фронта поступает Pu(IV) с двух направлений — с водной фазой со стороны исходного раствора и с экстрагентом со стороны рафината. В таком режиме может происходить значительное накопление плутония во времени. При больших сбоях в расходах (выше 30–40% от номинала) происходит быстрое вытеснение Pu из экстракционного аппарата и значительных накоплений Pu не происходит. Такой технологический режим, при котором поток экстрагента не может вывести из экстрактора все количество U и Pu, поступающего с исходным раствором, называется запредельным режимом. Соответственно, предельным является режим, при котором происходит еще полное извлечение урана с экстрактом, однако минимальное увеличение подачи исходного уранового раствора приводит к накоплению урана в каскаде и постепенному движению фронта в рафинат.

С использованием динамической математической модели были проведены расчеты запредельных режимов применительно к параметрам установки, на которой были получены экспериментальные данные. Как показали расчеты, максимальное накопление четырех-

валентного плутония отмечается при увеличении потока исходного раствора от 20 до 25% или аналогичном уменьшении потока экстрагента. При большем отклонении потоков от номинального режима проскок урана в рафинат наступает быстрее и, следовательно, плутония накапливается меньше, поскольку накопление плутония происходит только в период от возмущения режима (изменения расхода исходного раствора или экстрагента) до проскока урана в рафинат. При меньших отклонениях потоков от номинального режима либо не происходит накопления плутония вообще, либо осуществляется медленное накопление плутония во времени (предельный режим или режим близкий к предельному), что затрудняет экспериментальную проверку таких режимов.

Поэтому, в первую очередь, были проведены расчеты по запредельному режиму, отличающемуся от номинального (насыщение органической фазы 90 г/л по урану) при увеличении расхода исходного раствора на 22% или при уменьшении потока экстрагента на такую же величину. При этом конечный результат по накоплению плутония в ступенях аппарата для обоих вариантов расчета практически совпал. Динамика накопления плутония в ступенях головного аппарата и его общее количество в этом аппарате приведены на рис. 2. Согласно полученным расчетам, наибольшее накопление плутония (около 16 г/л) наступает в водной фазе 3-й ступени спустя 750 мин от начала подачи повышенного расхода исходного раствора. Наибольшая концентрация плутония в органической фазе — 8,5 г/л — спустя такое же время имеет место во 2-й ступени. Появление повышенных сбросов Pu с рафинатом из 1-й ступени согласно расчету начинается через 720 мин.

На стендовой установке были проведены исследования двух запредельных режимов: увеличение расхода исходного уран-плутониевого раствора на 22% (режим 1) и уменьшение потока оборотного экстрагента также на 22% (режим 2). На рис. 3 и рис. 4 приведены данные по изменению концентраций урана и плу-

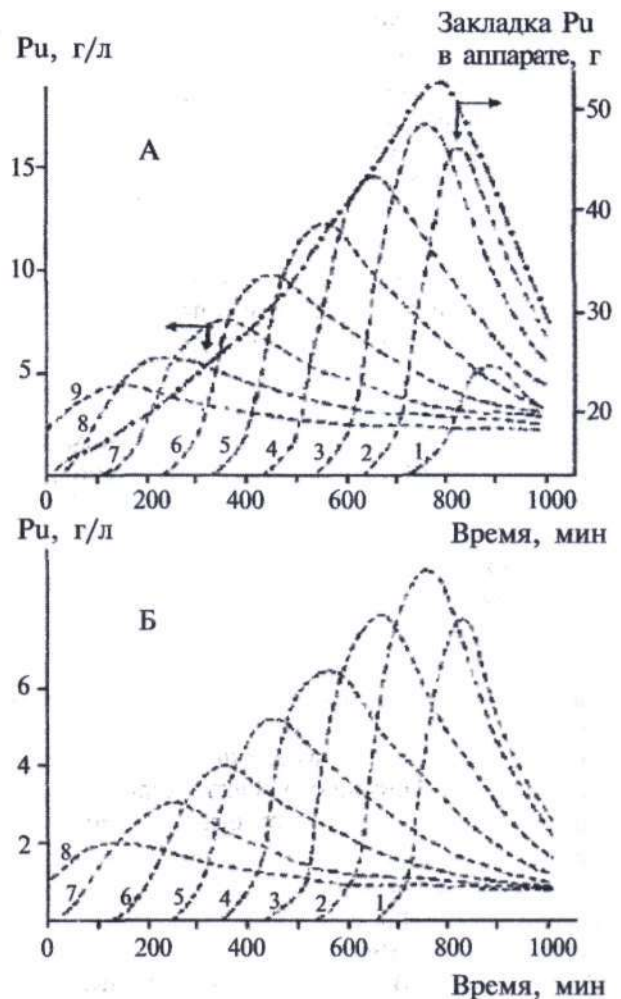


Рис. 2. Расчет распределения плутония по ступеням аппарата и общее количество плутония в аппарате. Превышение потока исходного раствора по отношению к номинальному режиму на 22%: А — водная фаза; Б — органическая фаза (цифры у кривых — номера ступеней)

тония во времени в 3 и 4 ступенях головного экстрактора для 1 и 2 запредельных режимов, соответственно. Для сравнения приведены расчеты применительно к каждому запредельному режиму. Ступени для отбора проб были выбраны на основании упомянутых расчетов, поскольку в них прогнозируется максималь-

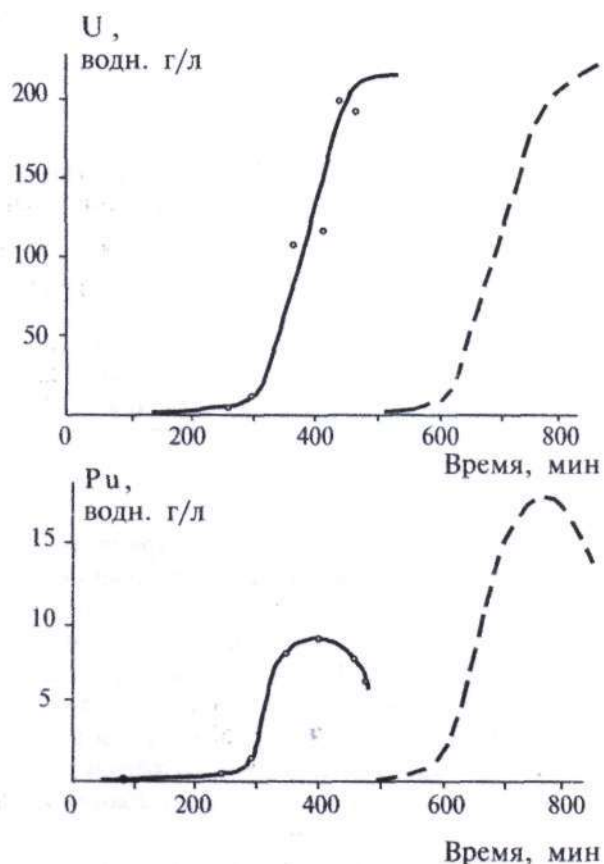


Рис. 3. Изменение концентрации урана и плутония в водной фазе 3 ступени головного экстрактора на стенде (запредельный режим № 1): пунктир — расчет; точки — эксперимент

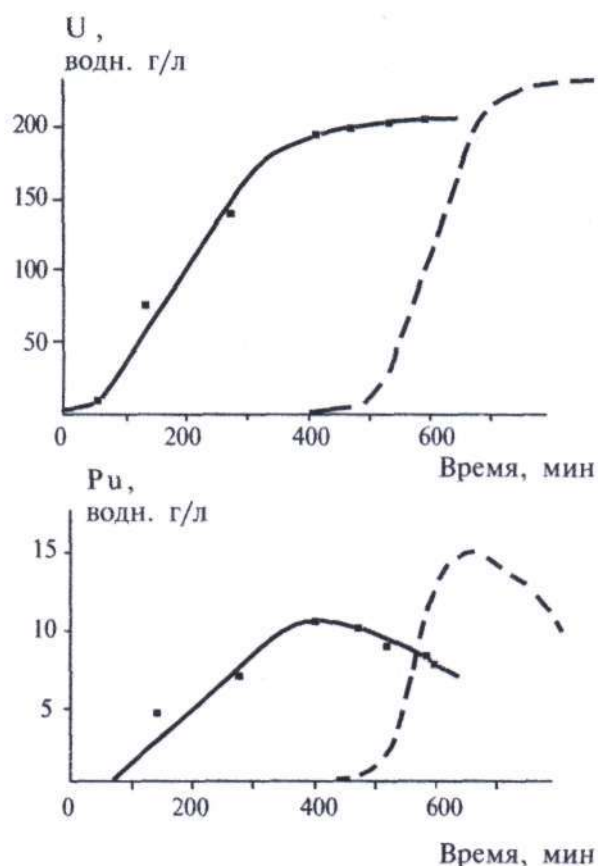


Рис. 4. Изменение концентрации урана и плутония в водной фазе 4 ступени головного экстрактора на стенде (запредельный режим № 2): пунктир — расчет; точки — эксперимент

ное накопление плутония по мере развития запредельного режима. Из рис. 3 и рис. 4 видно, что наблюдается значительное расхождение между расчетом и экспериментом в момент, когда в ступенях начинается рост концентраций, как урана, так и плутония. Такая разница составляет около 5 ч. Таким образом, фронт урана движется по ступеням экстрактора в сторону рафината значительно быстрее, чем это следует из расчета. Вследствие этого реальное накопление плутония в соответствующих ступенях также меньше рас-

четного на 30–50% и наступает раньше.

После остановки установки были отобраны пробы обеих фаз из их крайних слоев в отстойной камере по границе движения фронта урана. Полученные данные приведены в таблице. Кроме того, в таблице представлено отношение концентраций урана в органической фазе $U_{o(эксп)}/U_{o(расч)}$, полученное в эксперименте, к его равновесной концентрации, полученной расчетным путем, исходя из концентрации урана в водной фазе. Это отношение, отражающее кажущийся КПД ступени, ока-

Таблица

Оценка кажущегося КПД ступеней на границе фронта урана для динамических запредельных режимов

Наименование режима	Номер ступени аппарата	Содержание компонентов в водной фазе (экспериментальные данные)			Концентрация U в органической фазе, г/л		Отношение концентраций $U_{o(эксп)}/U_{o(расч)}$ (кажущийся КПД)
		U, г/л	Pu, г/л	HNO ₃ , моль/л	Расчет	Эксперимент	
Запредельный №1	1	14,8	1,30	2,50	80	15,9	0,20
	2	131,0	5,30	2,85	112	74,1	0,66
	3	195,0	6,00	2,86	116	101,3	0,87

залось меньше 1, поскольку в этих ступенях не достигнуты равновесные значения концентраций урана и плутония для органической фазы. Следует отметить, что падение кажущегося КПД наблюдается только в ступенях, где наблюдается прохождение фронта урана и, следовательно, имеет место резкое изменение концентраций, как урана, так и плутония за короткий промежуток времени. Такой эффект может быть связан с особенностями работы камеры отстаивания и объяснен частичным перемешиванием в отстойной камере на границе движения фронта урана, когда в течение короткого времени резко нарастает концентрация урана в водной (рис. 3 и 4) и в органической фазах и, соответственно, их плотность. При этом следует принять во внимание, что водная фаза является в отстойной камере тяжелой фазой, а органическая – легкой. В результате возмущения процесса поступающая на границу раздела фаз более плотная водная фаза конвективно смешивается с ранее поступившими ее слоями, тогда как более тяжелая органическая фаза «работает» в режиме вытеснения предыдущих слоев практически без смешения с ними.

Следовало ожидать, что при отклонении расходов от номинального меньше, чем на 22%, должно произойти большее накопление элементов. Были проведены опыты по отклонению от номинального режима на 5% (ре-

жим близкий к предельному по урану, т.е. без сброса урана в рафинат и запредельный по плутонию). При работе установки в течение 3-х суток выяснилось, что максимальное накопление плутония в 3–4 ступенях не превышало 12 г/л в водной фазе, тогда как расчет показывал накопление до 50 г/л. За время работы наблюдались колебания концентрации плутония от 3 до 12 г/л, причем эти колебания имели период колебания около 18 ч. Было также обнаружено колебание фронта урана между 3-й и 6-й ступенями экстрактора.

Полученные результаты по режиму, близкому к предельному (увеличение расхода исходного раствора на 5%), могут быть объяснены сравнительно низкой точностью дозировки основных растворов. Так, диапазон максимального накопления плутония в режиме близком к предельному заключен в пределах 5% изменения расходов, в то время как суммарное колебание всех параметров системы (расходы исходного раствора и экстрагента, концентрация урана в исходном растворе и т. д.) были оценены на уровне 10%, что выводит систему из наиболее неблагоприятного состояния.

На втором этапе исследований был проведен опыт по исследованию накопления плутония в запредельном режиме на действующем оборудовании завода РТ-1. Был проверен режим с отклонением от номинального на 22%,

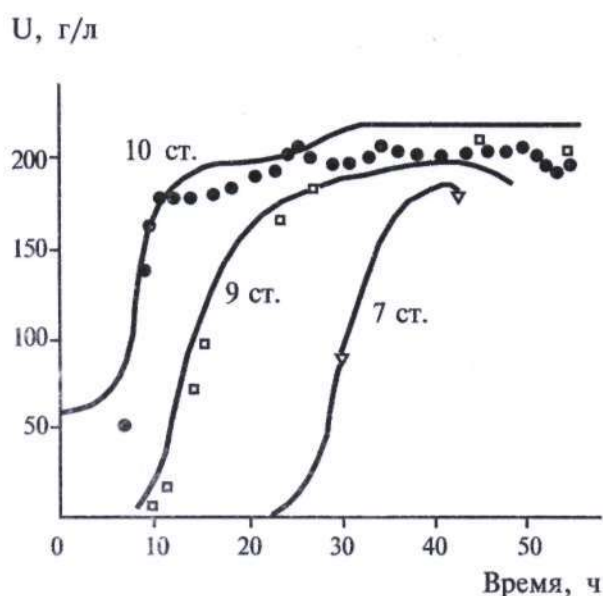


Рис. 5. Движение фронта урана в запредельном режиме по водной фазе по ступеням заводского головного экстрактора: точки – эксперимент; линии – расчет; цифры у кривых – номера ступеней

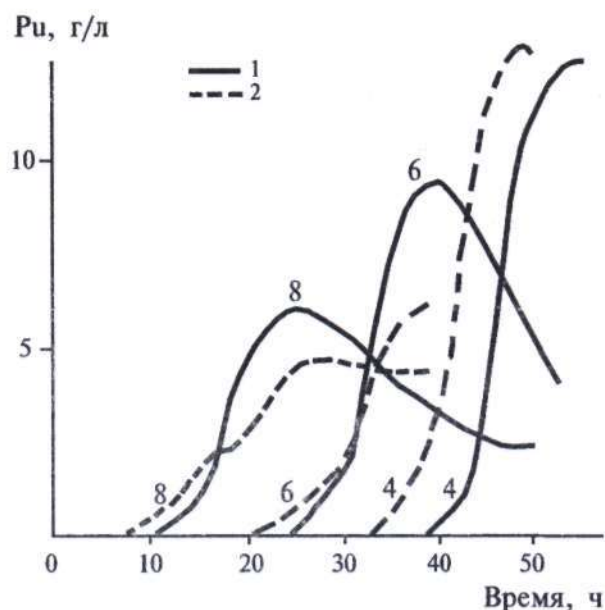


Рис. 6. Накопление плутония по ступеням заводского головного экстрактора: 1 – расчет; 2 – пересчитанные показания ПНК (эксперимент); цифры у кривых – номера ступеней

аналогичный проведенному на стендовой установке. Полученные данные по движению фронта урана и накоплению плутония в некоторых ступенях в зависимости от времени начала изменения расхода исходного приведены на рис. 5 и 6, соответственно. Следует отметить, что на промышленном оборудовании наблюдалось более близкое совпадение между экспериментальными и расчетными данными, что связано с более медленным движением фронта урана и меньшим перемешиванием в отстойной зоне головного экстрактора. Максимальная концентрация плутония, определенная по показаниям ПНК и лабораторного анализа, оказалась 12 г/л в 4 ступени через 55 ч от момента увеличения расхода исходного раствора. При этом концентрация, как урана, так и плутония в рафинате не превышала уровня, характерного для номинального режима.

На основании полученных данных можно сделать два основных вывода. Во-первых, при сбое в подаче исходного раствора или экстрагента в головном экстракторе может развиваться запредельный (аварийный) режим, при котором возможно нештатное накопление плутония в экстракционном каскаде при внешне благополучном протекании процесса, т.е. отсутствии сбросов урана и плутония в рафинат. Однако благодаря наличию в аппарате нейтропоглощающих вставок текущие концентрации плутония в каскаде для исследуемых случаев не могут вызывать ядерноопасной ситуации. Во-вторых, после корректировки математической модели применительно к условиям конкретного экстрактора (то есть с учетом особенностей камеры отстоя смесителя-отстойника) такая модель пригодна для исследования широкого спектра аварийных режимов, которые теоретически могут возникать на экстракционном оборудовании.

Следует отметить, что заслуживают внимания и другие возможные случаи накопления плутония до сравнительно высоких концентраций, в частности, выход из запредельного режима, где изменение плотности фаз на границе фронта движения элементов будет иметь противоположный знак. Представляет интерес также образование третьей фазы с накоплением плутония в тяжелой органической фазе, что принципиально возможно при значительных накоплениях циркония в экстракционном каскаде, особенно при использовании экстрагента 30% ТБФ в парафиновом растворителе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розен А.М., Решетько Ю.В., Зельвенский М.Я. // Атомная энергия. — 1974. — Т. 37. — № 3. — С. 194—197.
2. Розен А.М., Зельвенский М.Я. // Радиохимия. — 1976. — Т. 18. — № 4. — С. 572—586.
3. Poczynajlo A., Zalewski J. // Nukleonika. 1979. — № 24. — S.1193.
4. Shön J., Kluth M., Bleyl H.J. et al. In: Safety of the Nuclear Fuel Cycle 1989, VCH Publisher, New York. — 1989. — P. 45.
5. Tachimory S., Ami N., Usuda S et al. // J. Nucl. Sci. Tehnol. — 1989. — Vol. 26. — № 3. — P. 350—367.
6. Kubo N., Tachimory S., Usuda S. et al. // Solvent Extraction 1990 (ISEC'90), / Editor T.Sekine. Elsevier. — 1992. — P. 699.
7. Zilberman B.Ya., Fedorov Yu. S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. — 1990. — Vol. 143, № 2. — P. 373—379.
8. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я. // Радиохимия. — 1986. — Т. 18. — № 1. — С. 37—42.