

УДК 004.942:66.087.2

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ВОЛОКСИДИРОВАННОГО ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

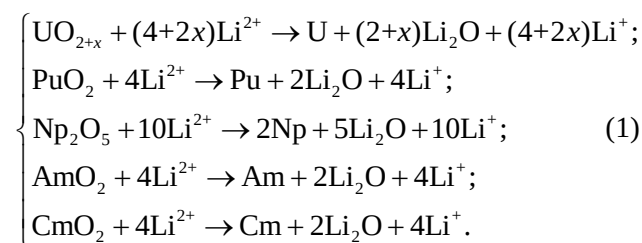
Емельянов А.М., Егорова О.В., Ливенцов С.Н., Ливенцова Н.В. (Томский политехнический ун-т, г. Томск),
Шмидт О.В. (АО «ВНИИНМ», г. Москва)
e-mail: liventsov@tpu.ru

В проекте модуля переработки опытного демонстрационного энергетического комплекса (МП ОДЭК) предусмотрено использование пирохимического передела в составе комбинированной технологии переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ). Основным преимуществом пирохимической технологии является возможность перерабатывать отработавшее топливо реакторов на быстрых нейтронах малой выдержки и большого энерговыделения, поскольку используемые в пирохимических процессах расплавленные соли обладают высокой радиационной стойкостью. Одной из стадий пирохимической переработки является металлизация — восстановление основных компонентов окисленного отработавшего топлива до металла. При экспериментальной отработке металлизации необходимо выбрать эффективные технологические параметры процесса. Математическое моделирование позволит провести первичный поиск эффективных технологических режимов и произвести расчет основных технологических переменных процесса, а также определить принципы автоматизированного управления этими переменными.

Цель настоящей работы — разработка математической модели электрохимического восстановления основных компонентов окисленного отработавшего топлива для поиска оптимальных режимов процесса, синтеза и настройки алгоритмов автоматического управления и исследования их работоспособности.

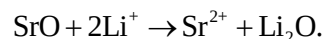
Под металлизацией понимается восстановление целевых компонентов (U, Pu, Np, Am, Cm), содержащихся в окисленном отработавшем топливе, до металла с помощью металлического лития, генерируемого на инертном катоде при электролизе расплава LiCl—Li₂O. Процесс ведут с использованием нерасходуемых керамических анодов NiO—Li₂O [1]. Электрохимическое восстановление оксидов проводится в расплаве LiCl—Li₂O при 650 °С. Аппарат электрохимиче-

ского восстановления представляет собой электролизер, в котором на твердом металлическом катоде выделяется металлический литий, который растворяется в расплаве и взаимодействует с топливными таблетками и взвешенными частицами окисленного ОЯТ, восстанавливая содержащиеся в них оксиды компонентов топлива по схеме [2, 3]:

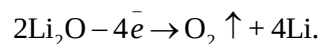


Образующийся на поверхности частицы твердый оксид лития растворяется в расплаве. При достижении растворенным оксидом лития в расплаве LiCl предела насыщения (8,7% по массе) растворение прекращается и процесс восстановления оксидов актиноидов отсутствует [4]. Для ведения процесса в непрерывном режиме используют нерасходуемые аноды, которые выводят кислород из реакционного объема.

Оксиды щелочных и щелочноземельных продуктов деления при контакте с солевым расплавом растворяются в нем в ионной форме



Растворенные в расплаве оксид-ионы окисляются на нерасходуемом аноде с выделением газообразного кислорода [4]:



Малая разность между энергией Гиббса оксида лития и оксидов актиноидов означает зависимость восстановления оксидов актиноидов от концентрации Li₂O в расплаве LiCl [5]. Верхний рабочий предел концентрации составляет 2% по массе и определяется необходимостью активировать восстановление оксидов америция и кю-

рия, не допуская образования их низших оксидов при избытке оксида лития. Нижний предел концентрации в расплаве LiCl составляет 1% по массе, определяется количеством металлических актиноидов, перешедших в оксидную форму на последующей операции хлорирования, и необходимостью их дальнейшей переработки.

Таким образом, при электрохимическом восстановлении окисленного отработавшего топлива при поддержании указанных условий электролиза в металлическую фазу перейдут продукты деления, уран, плутоний и актиноиды — нептуний, америций, кюрий. Полученный в результате восстановления шлам, состоящий из мелких частиц металлизированных компонентов топлива и оксидов редкоземельных элементов, можно отделить от солевого расплава фильтрацией или декантированием расплава с последующей промывкой свежим расплавом LiCl , который затем используется в качестве электролита в следующем цикле восстановления.

Для удаления выделяющегося при электролизе газообразного кислорода требуется продувка сухим инертным газом (Ar). Образующийся на аноде кислород приводит к снижению удельной проводимости расплава $\text{LiCl—Li}_2\text{O}$. Соотношение для расчета реальной проводимости расплава $\text{LiCl—Li}_2\text{O}$ с учетом влияния содержания кислорода приведено в работах [2, 6].

Контроль за протеканием процесса будет осуществляться по количеству пропущенного электрического тока, объему выделившегося кислорода (по показаниям кислородного датчика), потенциалу катода относительно электрода сравнения, пробам электролита и металлизированного ОЯТ. По показаниям датчика кислорода будет контролироваться содержание растворенного в расплаве электролита Li_2O , а также оцениваться пределы плотности тока на аноде, потенциала катода — наличие металлического лития и скорость его расходования на восстановление оксидной фазы, проб электролита — тепловыделение, а также содержание актиноидов, щелочных и щелочноземельных металлов (Cs , Sr , Ba , Rb).

Электролизер снабжен подсистемами нагрева и охлаждения электролита, анализа газовой фазы, измерения температуры и сопротивления расплава электролита, стабилизации силы элект-

рического тока, протекающего через электролит. Работа обеспечивающих подсистем будет осуществляться под управлением локальной системы автоматического управления.

Требования к расчету модели процесса.

Исходя из назначения, расчет модели должен обеспечивать в динамическом режиме изменение переменных: массовую долю оксидов целевых компонентов в топливных таблетках, погруженных в электролит, массовую долю восстановленных до металла целевых компонентов в топливных таблетках, погруженных в электролит, массовую концентрацию оксида лития и металлического лития в электролите, массу выделившегося кислорода, общее снижение напряжения на электролизере, температуру электролита и топливных таблеток в зависимости от силы электрического тока, пропускаемого через электролит, мощности электронагревателей, расхода и температуры охлаждающей среды в теплообменном аппарате. Переменные модели должны рассчитываться в режиме реального и ускоренного времени.

Для расчета при условии достижения необходимой точности моделирования реального объекта приняты следующие допущения:

в топливных таблетках содержатся только оксиды U , Pu , Np и Am ;

градиент концентраций компонентов в объеме электролита и топливных таблетках отсутствует — процесс ведут при условии выделения избытка металлического лития 160—185% стехиометрического количества, необходимого для восстановления U , Pu , Np и Am . Катод, на котором выделяется металлический литий, и топливные таблетки расположены в непосредственной близости;

процессы восстановления лития и актиноидов протекают в кинетической области;

металлизация ведется при плотности тока на катоде, обеспечивающей потенциал катода положительнее потенциала лития, и плотности тока на аноде, обеспечивающей выделение кислорода;

актиноиды, содержащиеся в топливных таблетках, восстанавливаются в соответствии с электрохимическими и химическими реакциями (1);

градиент температуры в объеме электролита и топливных таблетках отсутствует;

выделившийся из электролита кислород удаляется мгновенно;

энтальпия, теплоемкость и коэффициенты теплоотдачи электролита и твердых компонентов топливных таблеток принимаются постоянными в силу малых изменений — имитация процессов будет реализовываться в области 650 °С;

температура электролита равна температуре внутренних стенок электролизера, внешние стенки имеют малую теплопроводность из-за наличия теплоизоляции;

структура потока охлаждающей среды в теплообменном аппарате соответствует модели идеального смешения с постоянными коэффициентом теплоотдачи, плотностью, теплоемкостью и объемной скоростью потока охлаждающей среды.

Математическое описание модели. Уравнение материального баланса для металлического лития имеет вид

$$\frac{d}{dt}[C_{\text{Li}}(t)m_{\text{эл}}(t)] = G_{\text{Li}}^{\text{вх}}(t) - G_{\text{Li}}^{\text{вых}}(t),$$

где $G_{\text{Li}}^{\text{вх}}$ — расход металлического лития, образующегося в результате электрохимического превращения, кг/с; $G_{\text{Li}}^{\text{вых}}$ — расход металлического лития, затрачиваемого на восстановление актиноидов, содержащихся в топливных таблетках по реакциям (1), кг/с; $m_{\text{эл}}$ — масса электролита, кг.

Расход металлического лития, образующегося в результате электрохимического превращения, определяется по закону Фарадея, а расход металлического лития, затрачиваемого на восстановление актиноидов, рассчитывается исходя из стехиометрических соотношений, соответствующих уравнениям химических реакций (1), и при допущении о том, что лимитирующей при восстановлении актиноидов является стадия химического превращения, протекающая на поверхности реагирования компонентов, содержащихся в топливных таблетках, с литием [9, 10].

Уравнение материального баланса для оксида лития имеет вид

$$\frac{d}{dt}[C_{\text{Li}_2\text{O}}(t)m_{\text{эл}}(t)] = G_{\text{Li}_2\text{O}}^{\text{вх}}(t) - G_{\text{Li}_2\text{O}}^{\text{вых}}(t),$$

где $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ — концентрация оксида лития, мас. доля; $G_{\text{Li}_2\text{O}}^{\text{вх}}$ — расход оксида лития, поступающего в электролит за счет химических реакций восстановления актиноидов (1), кг/с; $G_{\text{Li}_2\text{O}}^{\text{вых}}$ — расход оксида лития на электрохимические реакции, кг/с.

Из уравнения материального баланса электролита получим соотношение для расчета скорости изменения его массы:

$$\frac{d}{dt}[m_{\text{эл}}(t)] = \frac{d}{dt}[m_{\text{Li}_2\text{O}}(t)],$$

где $m_{\text{Li}_2\text{O}}$ — масса оксида лития в электролите, кг.

Уравнения материального баланса для оксидов актиноидов с использованием стехиометрических соотношений, соответствующих уравнениям химических реакций (1), имеют вид

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}[C_{\text{UO}_{2+x}}(t)m_{\text{топ}}(t)] = -k_{\text{U}}C_{\text{Li}}(t)[F(t)C_{\text{UO}_{2+x}}(t)]\frac{M_{\text{UO}_{2+x}}}{M_{\text{Li}}}; \\ \frac{d}{dt}[C_{\text{PuO}_2}(t)m_{\text{топ}}(t)] = -k_{\text{Pu}}C_{\text{Li}}(t)[F(t)C_{\text{PuO}_2}(t)]\frac{M_{\text{PuO}_2}}{M_{\text{Li}}}; \\ \frac{d}{dt}[C_{\text{AmO}_2}(t)m_{\text{топ}}(t)] = -k_{\text{Am}}C_{\text{Li}}(t)[F(t)C_{\text{AmO}_2}(t)]\frac{M_{\text{AmO}_2}}{M_{\text{Li}}}; \\ \frac{d}{dt}[C_{\text{Np}_2\text{O}_5}(t)m_{\text{топ}}(t)] = -k_{\text{Np}}C_{\text{Li}}(t)[F(t)C_{\text{Np}_2\text{O}_5}(t)]\frac{M_{\text{Np}_2\text{O}_5}}{M_{\text{Li}}}, \end{cases}$$

где $M_{\text{UO}_{2+x}}, M_{\text{PuO}_2}, M_{\text{AmO}_2}, M_{\text{Np}_2\text{O}_5}$ — молярная масса оксидов U, Pu, Am, Np, кг/моль; $k_{\text{U}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Np}}$ — константа скорости реакций восстановления U, Pu, Am, Np; $F(t)$ — площадь поверхности протекания реакции восстановления, м²; $m_{\text{топ}}$ — масса топливных таблеток, кг; $C_{\text{UO}_{2+x}}, C_{\text{PuO}_2}, C_{\text{AmO}_2}, C_{\text{Np}_2\text{O}_5}$ — концентрации оксидов актиноидов, мас. доля.

Уравнения материального баланса для металлических актиноидов с использованием стехиометрических соотношений, соответствующих уравнениям химических реакций (1), имеют вид

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}[C_U(t)m_{\text{топ}}(t)] = k_U C_{\text{Li}}(t) [F(t)C_{\text{UO}_{2+x}}(t)] \frac{M_U}{M_{\text{Li}}}; \\ \frac{d}{dt}[C_{\text{Pu}}(t)m_{\text{топ}}(t)] = k_{\text{Pu}} C_{\text{Li}}(t) [F(t)C_{\text{PuO}_2}(t)] \frac{M_{\text{Pu}}}{M_{\text{Li}}}; \\ \frac{d}{dt}[C_{\text{Am}}(t)m_{\text{топ}}(t)] = k_{\text{Am}} C_{\text{Li}}(t) [F(t)C_{\text{AmO}_2}(t)] \frac{M_{\text{Am}}}{M_{\text{Li}}}; \\ \frac{d}{dt}[C_{\text{Np}}(t)m_{\text{топ}}(t)] = k_{\text{Np}} C_{\text{Li}}(t) [F(t)C_{\text{Np}_2\text{O}_5}(t)] \frac{M_{\text{Np}}}{M_{\text{Li}}}, \end{cases}$$

где $M_U, M_{\text{Pu}}, M_{\text{Am}}, M_{\text{Np}}$ — молярная масса U, Pu, Am, Np соответственно, кг/моль; $C_U, C_{\text{Pu}}, C_{\text{Am}}, C_{\text{Np}}$ — концентрации металлических актиноидов, мас. доля.

Запишем уравнение теплового баланса по электролиту

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}[c_{\text{эл}} m_{\text{эл}}(t) T_{\text{эл}}(t)] = \Phi_I(t) - \Phi_{\text{окр}}(t) + \Phi_{\text{топ}}(t) - \Phi_{\text{O}_2}(t) + \\ + \Phi_{\text{наг}}(t) - \Phi_{\text{охл}}(t); \\ \Phi_I(t) = I(t)[U(t) - U_{\text{реакт}}]; \\ \Phi_{\text{топ}}(t) = F_{\text{топ}}(t) K_{\text{топ}} [T_{\text{топ}}(t) - T_{\text{эл}}(t)]; \\ \Phi_{\text{O}_2}(t) = \frac{dm_{\text{O}_2}(t)}{dt} c_{\text{O}_2} T_{\text{эл}}(t); \\ \Phi_{\text{наг}}(t) = K_{\text{эл}}^{\text{наг}} F_{\text{эл}}^{\text{наг}} [T_{\text{наг}}(t) - T_{\text{эл}}(t)]; \\ \frac{dT_{\text{наг}}(t)}{dt} = \frac{1}{c_{\text{наг}} m_{\text{наг}}} [P_{\text{наг}}(t) - \Phi_{\text{наг}}(t)]; \\ \Phi_{\text{охл}}(t) = F_{\text{эл}}^{\text{охл}} K_{\text{эл}}^{\text{охл}} [T_{\text{эл}}(t) - T_{\text{охл}}(t)]; \\ \frac{dT_{\text{охл}}(t)}{dt} = \frac{1}{[V_{\text{охл}} \rho_{\text{охл}} c_{\text{охл}}]} \left[Q_{\text{охл}}(t) \rho_{\text{охл}} c_{\text{охл}} [T_{\text{охл}}^{\text{вх}} - T_{\text{охл}}(t)] + \right. \\ \left. + F_{\text{эл}}^{\text{эл}} K_{\text{эл}}^{\text{охл}} [T_{\text{эл}}(t) - T_{\text{охл}}(t)] \right], \end{cases}$$

где $c_{\text{эл}}, c_{\text{O}_2}, c_{\text{наг}}, c_{\text{охл}}$ — удельная теплоемкость электролита, кислорода, нагревательного элемента и охлаждающей среды, Дж/(кг · °C); $T_{\text{эл}}, T_{\text{топ}}, T_{\text{наг}}, T_{\text{охл}}, T_{\text{охл}}^{\text{вх}}$ — температура электролита, топливных таблеток, нагревательного элемента, охлаждающей среды в теплообменном аппарате и на входе в теплообменник, °C; Φ_I — поток выделяющегося джоулевого тепла, Дж/с; $\Phi_{\text{окр}}$ — поток тепла, отводимого в окружающую среду, Дж/с; $\Phi_{\text{топ}}$ — поток тепла, затрачиваемого на нагрев погруженных в электролит топливных таблеток, Дж/с; Φ_{O_2} — поток тепла, уносимого с отводимым из электролизера кислородом, Дж/с; $\Phi_{\text{наг}}$ — поток тепла от нагревателей, Дж/с; $\Phi_{\text{охл}}$ — поток тепла, отводимого теплообмен-

ным аппаратом, Дж/с; I — сила электрического тока, пропускаемого через электролит, А; U — падение напряжения на электролизере, В; $U_{\text{разл.}}$ — напряжение разложения, В; $F_{\text{топ}}, F_{\text{эл}}^{\text{наг}}, F_{\text{эл}}^{\text{охл}}$ — площадь поверхности теплообмена электролита с топливными таблетками, площадь поверхности теплообмена электролизера с нагревателями и теплообменным аппаратом соответственно, м²; $K_{\text{топ}}, K_{\text{эл}}^{\text{наг}}, K_{\text{эл}}^{\text{охл}}$ — коэффициент теплопередачи от электролита к таблеткам, от электронагревателя к электролиту и от электролизера к теплообменному аппарату соответственно, Вт/(м² · °C); $m_{\text{наг}}$ — масса нагревательного элемента, кг; $P_{\text{наг}}$ — мощность электронагревателя, Вт; $V_{\text{охл}}$ — объем теплообменного аппарата; $\rho_{\text{охл}}$ — плотность охлаждающей среды, кг/м³; $Q_{\text{охл}}$ — расход, м³/с.

Уравнение теплового баланса по топливным таблеткам имеет вид

$$\frac{d}{dt}[c_{\text{топ}}(t)m_{\text{топ}}(t)T_{\text{топ}}(t)] = -\Phi_{\text{топ}}(t) + \Phi_{\text{хим}}(t),$$

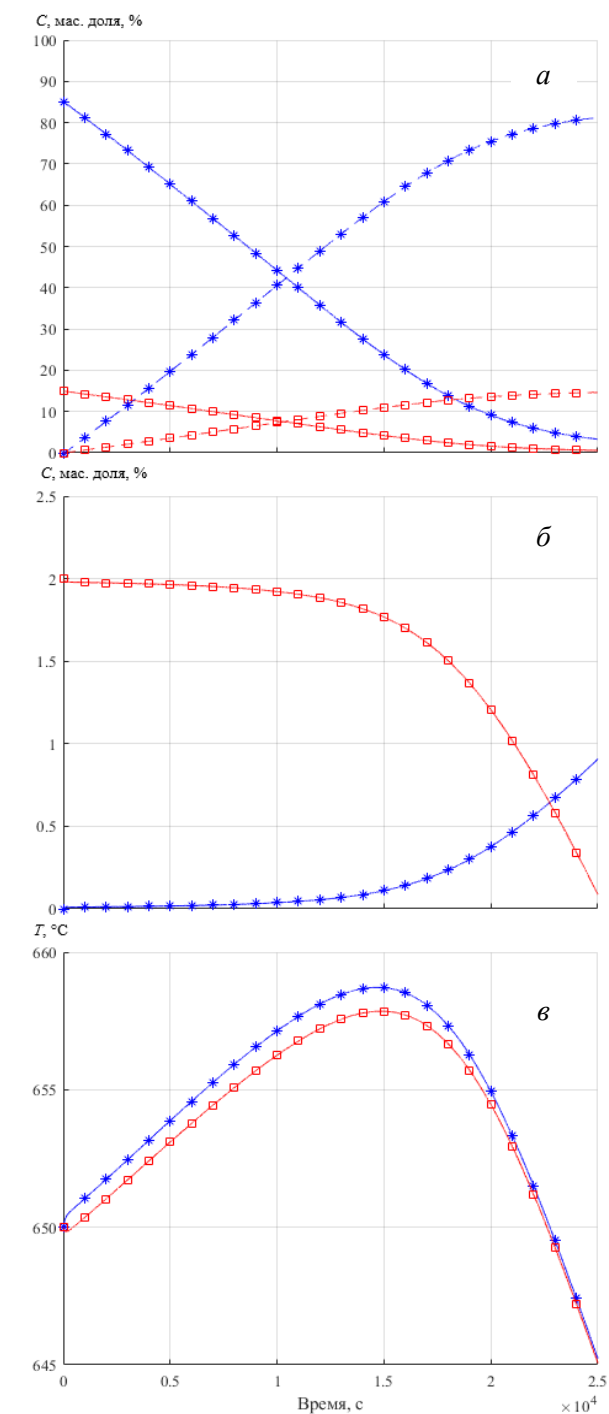
где $c_{\text{топ}}$ — удельная теплоемкость топливных таблеток, Дж/(кг · °C); $\Phi_{\text{хим}}$ — поток тепла, выделяющегося в ходе химических реакций восстановления актиноидов, Дж/с [7, 8].

Общее падение напряжения на электролизере определим по выражению

$$U(t) = U_{\text{разл.}} + \kappa + U_{\text{ohm}}(t),$$

где κ — перенапряжение на аноде, В [9, 10]; $U_{\text{ohm}}(t)$ — омическое падение напряжения на электролите и электродах, В.

Проведен вычислительный эксперимент качественной проверки воспроизведения моделью изменения во времени концентрации оксидов и металлических актиноидов, концентрации оксида и металлического лития, а также температуры электролита и топливной таблетки, которые показаны на рисунке. В эксперименте через установку было пропущено 131% от теоретического необходимого электричества для восстановления оксидов актиноидов. Видно, что концентрация оксида лития снижается, тогда как концентрация металлического лития повышается, что объясняется избытком пропущенного через установку электричества.



Зависимость концентрации UO_2 (—*) и U (—*—), PuO_2 (—□—) и Pu (—□—) (а), Li_2O (—□—) и Li (—*) (б), температуры топлива (—*) и электролита (—□—) (в) от времени

Закключение. Таким образом, разработанная модель позволяет рассчитывать динамическое изменение концентрации оксидов и металлических актиноидов, лития, массу выделившегося кислорода, общее снижение напряжения на электролизере и температуры топлива и элек-

тролита в зависимости от силы пропускаемого через электролит тока, мощности электронагревателей, расхода и температуры охлаждающей среды в теплообменном аппарате. Качественная проверка работоспособности в вычислительном эксперименте подтвердила корректность модели. Расчет моделируемых переменных в рамках решения задач диагностики и оптимизации позволит оценивать время, за которое произойдет восстановление топлива с желаемыми концентрациями оксидов актиноидов, определять затраты электрической энергии на проведения процесса восстановления оксидов, испытывать алгоритмы автоматического управления.

Исследования выполнены при поддержке программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Merwin A., Williamson M., Willit J., Chidambaram D. Metallic Lithium and the Reduction of Actinide Oxides. — J. Electrochem. Soc., 2017, v. 164, № 8, H5236—H5246.
2. Kolodney M. Production of Plutonium by Electrolysis. Los Alamos National Laboratory Report № LA-148, 1944. 16 p.
3. Eun-Young Choi, Jong-Kook Kim, Hun-Suk Im e.a. Effect of the UO_2 form on the electrochemical reduction rate in a $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ molten salt. — Journal of Nuclear Materials, 2013, v. 437, № 1—3, p. 178—187.
4. Chung Seok Seo, Sung Bin Park, Byung Heung Park e.a. Electrochemical Study on the Reduction Mechanism of Uranium Oxide in a $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ Molten Salt. — Journal of Nuclear Science and Technology, 2006, v. 43, № 5, p. 587—595.
5. Usami T., Kurata M., Inoue T. e.a. Pyrochemical reduction of uranium dioxide and plutonium dioxide by lithium metal. — Journal of Nuclear Materials, 2012, v. 300, p. 15—26.
6. Driggs F.H., Lilliendahl W.C. Preparation of Metal Powders by Electrolysis of Fused Salts: I—Ductile Uranium. — Ind. Eng. Chem., 1930, v. 22, № 5, p. 516—519.
7. Robert Guillaumont. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. IPN Orsay, France. 918 p.
8. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
9. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебн. для хим. спец. вузов. Под ред. А.Г. Стромберга. М.: Высш. шк., 1999. 527 с.
10. Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов. Учебн. пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2014. 102 с.

Поступила в Редакцию 30.12.20