

KfK 3204
September 1981

**Konzept zur
verfahrenstechnischen
Auslegung einer 1000
Jahrestonnen PUREX-
Referenzanlage mit Basisdaten
für eine Spaltstoffflußkontrolle**

M. Kluth, H. O. Haug, H. Schmieder
Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

KfK-3204

Konzept zur verfahrenstechnischen
Auslegung einer 1000 Jahrestonnen
PUREX-Referenzanlage mit Basisdaten
für eine Spaltstoffflußkontrolle

M. KLUTH, H.O. HAUG, H. SCHMIEDER

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Einleitend wird der für die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen weltweit angewandte PUREX-Prozeß anhand von einfachen Lösungsmittelkreisläufen beschrieben und das Grundprinzip des Verfahrens erläutert. Schrittweise wird das chemische Prinzipfließbild bis zum kompletten Fließbild einer großen Wiederaufarbeitungsanlage entwickelt.

Anschließend wird der Fließschemavorschlag für eine 1000 t/a Referenzanlage vorgestellt, wobei einleitend die Grundgedanken und -prinzipien der Anlagenauslegung erläutert werden, wie z.B. Pufferung der einzelnen Zyklen untereinander, Anordnung von Pu-Pufferbehälter, Apparateauswahlkriterien, Redundanzkonzept.

In das Fließbild ist zu den üblichen Fluß- und U+Pu-Konzentrationsangaben das Behälterkonzept eingeführt, aus dem das Spaltstoffinventar eines jeden Apparates oder Behälters ersichtlich ist. Außerdem sind Angaben über die Lage der für die Prozeßführung notwendigen Probenahmestellen gemacht, sowie die wichtigsten Meß- und Regelkreise für die Dosierung von wichtigen Prozeßflüssen.

Abstract

"Concept for the Chemical Engineering Design of a 1000 te/y PUREX Reference Plant with Basic Data for Safeguards Control".

Some principles of the worldwide used PUREX process for reprocessing of spent nuclear fuel are described beginning from simple solvent extraction cycles. The basic chemical flow sheet is developed to the flow sheet of a large re-processing plant.

A flow sheet proposal for a 1000 tonnes per year reference plant is made, again explaining the basic ideas and principles of the plant layout e.g. uncoupling of the extraction cycles by suitable buffer volumes, arranging of Pu buffer tanks, criteria for selection of equipment, and a concept of redundancy.

As a data base for safe-guards considerations, the flow sheet contains the tank concept in addition to the usual data of flow and concentration, as well as the inventory of fissile material in each apparatus or tank. In addition, the location of the sampling points necessary to run the process are illustrated and measuring and control systems for significant process flows are given.

Konzept zur verfahrenstechnischen Auslegung einer
1000 Jahrestonnen PUREX-Referenzanlage mit Basis-
daten für eine Spaltstoffflußkontrolle

M. KLUTH, H.O. HAUG, H. SCHMIEDER

Seminar "Internationale Überwachung in Wiederauf-
arbeitungsanlagen" in Freudenstadt,
15.-17. Oktober 1979

Das PUREX-Verfahren ist ein kontinuierlich arbeitender Extraktionsprozeß zur Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen, der sich als einziges Aufarbeitungsverfahren für große Anlagen durchgesetzt hat. Zweck des Verfahrens ist die Rückgewinnung der Spaltstoffe Uran und Plutonium, wobei die radioaktiven Spaltprodukte abgetrennt und als hoch, mittel und schwach radioaktiver Abfall für die Verfestigung bereit gestellt werden.

Das PUREX-Verfahren beruht auf der weitgehend selektiven Extraktion von Uran und Plutonium aus Salpetersäure mit dem Extraktionsmittel Tributylphosphat (TBP), gelöst in Kerosin, das in fast allen Großanlagen als 30 % TBP-Lösung verwendet wird.

Die Grundoperation eines Extraktionsschrittes besteht im kurzzeitigen intensiven Mischen des Extraktionsmittels mit der salpetersauren wäßrigen Phase und nachfolgender Wiederauftrennung in den organischen und wäßrigen Teil. In Abb. 1 ist dies schematisch für die Extraktion von Uran und Plutonium aus der Brennstofflösung dargestellt:

Die Spaltprodukte verbleiben in der salpetersauren Ausgangslösung, dem sogenannten Raffinat und bilden den hochaktiven Abfallstrom.

Da einerseits die Extraktion von Uran und Plutonium in einem Extraktionsschritt nicht vollständig ist und da andererseits die $\beta\gamma$ -Aktivität der Brennstofflösung sehr hoch ist, ist zur Erzielung geringer Plutoniumverluste und der nötigen Produktreinheit ein Vielstufenprozeß erforderlich. Die vielfache Wiederholung der Extraktionsschritte erfolgt im Gegenstrom durch Aneinanderreihen der erforderlichen Zahl an Misch- und Absetzeinheiten in sogenannten Mischabsetzern, der eine Gegenstromkaskade aus Gleichstromgliedern darstellt, oder in differenziellen Gegenstromsiebboden-Pulskolonnen.

In Abb. 2 sind die Schritte Extraktion, Wäsche und Rückextraktion zu einem Extraktionszyklus zusammengefaßt. Aus der gemeinsamen Lösung von Plutonium und Uran in der TBP-Kerosin-Phase wird für die Trennung der beiden Elemente das Plutonium durch Kontaktieren mit einem Reduktionsmittel abgetrennt, denn PUREX heißt Plutonium-Uranium-Reduction-Extraction.

Das Plutonium wird dabei von der Oxidationsstufe IV, die in TBP gut löslich ist, in die Oxidationsstufe III reduziert. Das 3wertige Plutonium ist im organischen Extraktionsmittel unlöslich und geht in die wäßrige Phase über und trennt sich dadurch vom Uran. Schließlich wird das Uran durch stark verdünnte Salpetersäure in die wäßrige Phase zurückgeholt.

Abb. 3 veranschaulicht die Folge Extraktion, Wäsche, reduktive Rückextraktion des Plutoniums und Uranrückextraktion.

Zusammen mit Uran und Plutonium werden ca. noch 0,1 % der Spaltproduktaktivität weitergeschleppt. Zur vollständigen Reinigung sowohl des Urans, als auch des Plutoniums, werden deshalb noch weitere Extraktionszyklen benötigt.

Abb. 4 zeigt schließlich das Gesamtfließbild einer Großanlage, nämlich der AGNS-Anlage in Barnwell.

Darin sind die Extraktoren der einzelnen Zyklen durch Rechtecke symbolisiert. Der erste Zyklus besteht aus Extraktion, Wäscher, U-Pu-Trennung und Wäsche des Pu-Stromes sowie U-Rückextraktion. Daran schließt sich nach einem Konzentrierungsschritt der 2. Uran-Zyklus bestehend aus Extraktion und Rückextraktion an. Der Pu-Strom wird analog in zwei Zyklen gereinigt und am Ende konzentriert.

Das hochaktive Raffinat des 1. Zyklusses wird im Verdampfer konzentriert und flüssig zwischengelagert. Uran und Plutonium aus den Extraktor-Raffinaten der zweiten und dritten Zyklen werden komplett in den 1. Zyklus zurückgeführt. Der Verdampferrückstand aus der Säurerückgewinnung wird dem hochaktiven Abfall zugeführt. Tritiumüberschußwasser (LAW) wird über den Kamin abgegeben. Die Rezyklierung des Lösungsmittels erfordert eine alkalische Wäsche, die hier nicht eingezeichnet ist. Dabei wird die Hauptmenge an wäbrigem mittelaktivem Abfall (MAW) erzeugt.

Nach den prinzipiellen Erläuterungen zum PUREX-Verfahren wird im folgenden stark vereinfacht im Blockschema eine Referenzanlage mit der Kapazität von 1000 jato Brennstoff vorgestellt. Mit dem Begriff Referenzanlage ist eine Auslegung nach verfahrenstechnischen und betrieblichen Erfordernissen gemeint, die in großen Zügen der AGNS-Anlage in Barnwell ähnelt.

Für 1000 jato Brennstoff ergibt sich unter der Annahme einer Anlagenverfügbarkeit von 200 Tagen/Jahr eine Komponenten-Kapazität von 5 t/d.

Bevor das Blockschema im Detail erläutert wird, noch einige grundsätzliche Überlegungen zur Auslegungs-Philosophie. Zur Gewährleistung der Betriebbarkeit der Anlage sind in dem stark seriell und parallel verknüpften Prozeßinstallationen Entkopplungen notwendig. Das geschieht mit Hilfe von Pufferbehältern, Deshalb werden zwischen den Zyklen des PUREX-Prozesses beträchtliche Behältervolumina installiert, die es bei Störungen an einzelnen Komponenten gestatten, die Anlage nur teilweise außer Betrieb zu nehmen und instandzusetzen.

Konkret bedeutet das folgendes:

- Nach dem Auflösungsschritt ist eine Gesamtpufferzeit von 8 Tagen in Form von Bilanzierungs-, Einstellungs- und Speiselösungsdosierungstanks installiert. Das entspricht einem Gesamtvolumen von ca. 110 m³. Die Pufferzeit der Speiselösungstanks selbst beträgt nur zwei Tage.
- Zwischen dem ersten Zyklus und dem zweiten Pu-Zyklus und zwischen dem zweiten und dritten Pu-Zyklus halten wir eine Pufferkapazität von zwei bis drei Tagen für ausreichend.
- Nach dem dritten Pu-Zyklus vor dem Plutoniumverdampfer und der Pu-Übergabe zur Refabrikation empfehlen wir eine Entkopplungskapazität von etwa einer Woche. Diese Frage hängt jedoch eng zusammen mit der Verfügbarkeit und Reservekapazität im Konzentrierungsschritt.
- Als Entkopplung zwischen der Wiederaufarbeitungsanlage und der Refabrikation ist nach unserer Meinung mindestens ein Entkopplungspuffer von 2 Wochen notwendig. Diese Frage ist auch abhängig von einer Verfügbarkeitsanalyse des Refabrikationsprozesses und kann heute noch nicht entschieden werden.

Das Pufferlager könnte vorteilhaft zwischen dem zweiten und dritten Pu-Zyklus installiert werden, so daß ein weitgehend Am-241 freies Pu-Produkt an die Refabrikation abgegeben werden könnte.

- Die optimale Entkopplungsfunktion wird erreicht, wenn im Normalbetrieb die Pufferbehälter halbgefüllt gefahren werden. Dadurch können Störungen im Prozeßschritt davor und dahinter am besten aufgefangen werden.

Die im Blockschema vorgeschlagenen Apparatetypen entsprechen dem Stand der Technik. Pulskolonnen werden weltweit gegenüber Mischabsetzern als überlegen angesehen, wenn hochabgebrannter Brennstoff aufgearbeitet wird, weil das Radiolyse- und Crud-Problem mit Pulskolonnen besser beherrscht werden kann. Noch nicht Stand der Technik sind die vorgeschlagenen Elektroredoxverfahren, bei der U-Pu-Trennung und Pu-Reinigung durch "in-situ" Elektroreduktion und die Pu-Elektrooxidation zwischen den Zyklen. Weil durch diese Verfahren der Apparatenaufwand erheblich verringert wird und weil wir Verfügbarkeitsvorteile in diesem Verfahren sehen, haben wir sie im Blockschema vorgesehen. Das Spaltstoffinventar ist nur unwesentlich kleiner als bei konventionellen chemischen Verfahren.

Der Wiederaufarbeitungsprozeß (Abb. 5 + Legende) beginnt mit der Brennstoffauflösung in siedender 6-8 molarer Salpetersäure. Dies geschieht in unserem Beispiel mit drei Auflösern von ca. 5 m³ Füllvolumen chargenweise mit ca. 2 t Brennstoff pro Charge. Die Auflösezeit inklusive Nachauflösung beträgt ca. 20 Stunden. Die Brennstofflösung gelangt danach per Dampfstrahler in den Bilanzierungstank der, um das Absetzen von Ausfällungen zu vermeiden, mit einer Luftpulsationseinrichtung betrieben werden kann. Nach Probenahme und Volumenbestimmung gelangt die Lösung in die erste Klärzentrifuge, wo der bis dahin ausgefallene Feststoffanteil als Schlamm abgeschieden wird. Die Zentrifugen sind aus Verfügbarkeitsgründen in mindestens doppelter Reserve installiert.

In den nachgeschalteten Einstellbehältern wird die Säurekonzentration für die Extraktion auf ca. 3 M/l eingestellt und gelangt über die 2. Klärzentrifuge zu den Speiselösungsdosierbehältern. Wir schlagen die zweite Klärzentrifuge vor, weil mehrere Untersuchungen ergeben haben, daß eine Nachfällung von Spaltprodukten in der Brennstofflösung erfolgt und diese Niederschläge durch die zweite Zentrifuge abgeschieden werden können. Dadurch sollten Schwierigkeiten durch Ausfällungen an der Phasengrenzfläche des Extraktors im 1. Zyklus (Crudbildung) leichter beherrscht werden können.

Die salpetersaure Brennstofflösung (Abb. 6) wird nun aus den Dosierbehältern mittels Airlift dem HA-Extraktor zugeführt, wo der größte Teil der radioaktiven Spaltprodukte mit dem HAW abgeführt wird. In der nachgeschalteten HS-Waschkolonne werden mitextrahierte Spaltprodukte zurückgewaschen und in die HA-Kolonne rückgeführt.

Die Uran-Plutonium-Trennung erfolgt in der sich anschließenden 1BX-Kolonne durch Rückextraktion des zur Oxidationsstufe 3 reduzierten Plutoniums. In der nachgeschalteten Waschkolonne wird ein großer Teil des noch mitgeführten Urans extrahiert und in die 1BX-Kolonne zurückgespeist.

In der Kerosinwäsche 1 wird das salpetersaure Pu-Produkt, das etwa 7 g/l Pu enthält, von mitgeführtem TBP befreit. Ohne diese Wäsche würden sich in den Pufferbehältern des 2. Pu-Zyklusses Radiolyseprodukte akkumulieren, die letztlich zu Pu-Verlusten führen würden.

Nach der Kerosinwäsche erfolgt die Hydrazinzerstörung und die Oxidation des Pu(III) zu Pu(IV) in einer Elektrolysezelle aus Titan. Von dort aus gelangt die Lösung in die Pufferbehälter zwischen 1. Zyklus und 2. Pu-Zyklus, die gleichzeitig als Einstell- und Dosierbehälter für die 2A-Pulskolonne fungieren.

In Bild 7 ist der 2. Pu-Zyklus dargestellt. Dort erfolgt eine weitere Dekontamination des Plutoniums von Spaltprodukten, die mit dem 2AW-Raffinatstrom zur Säurerückgewinnung abgeführt werden. Die nachfolgende Waschkolonne verbessert die Abtrennung der Restspaltprodukte, dabei handelt es sich vorwiegend um Zirkon und Ruthen. Das Plutonium wird anschließend in der 2BX-Kolonne reduzierend rückextrahiert und dabei von einem Teil des noch mitgeführten Urans getrennt.

In der darauffolgenden Kerosinwäsche 2 werden wieder Reste von TBP aus dem Produktstrom entfernt. In der folgenden Oxidationszelle wird extrahierbares Pu(IV) für den 3. Zyklus erzeugt.

Der mit Uran beladene organische Strom 2BW wird in die Uranreinigungszyklen geführt, um Uranverluste zu vermeiden.

Der oxidierte Produktstrom 2BP, jetzt mit ca. 20 g Pu/l beladen, gelangt in die Pufferbehälter zwischen zweitem und drittem Pu-Zyklus. Hier kann nun vorteilhaft der Entkopplungspuffer zwischen Wiederaufarbeitung und Refabrikation installiert werden, der eingangs schon erwähnt wurde. Dieses Behältersystem dient gleichzeitig zur Einspeisung für den 3. Zyklus, der im Schema dargestellt ist (Abb. 8). Hier wird die spezifikationsgerechte Plutoniumqualität erzielt. Der Zyklus ist identisch mit dem 2. Pu-Zyklus, lediglich die Apparate sind auf Grund der höheren Pu-Konzentration kleiner geworden.

Der letzte Schritt (Abb. 9) besteht darin, daß das Pu-Produkt mit ca. 50 g Pu/l in einem Verdampfer auf 250 - 400 g Pu/l nach vorangehender Kerosinwäsche aufkonzentriert wird und zu den Bilanzier- und Abfüllbehältern gelangt. Das Kopfprodukt wird in den Prozeß zurückgeführt.

Zum Schluß noch ein paar Bemerkungen, die Probenahmestellen und Plutoniuminventare betreffen.

- Die im Blockfließbild eingetragenen Probenahmestellen ergeben sich auf Grund der betrieblichen Erfordernisse ohne Berücksichtigung von Fragen der Spaltstoff Flußkontrolle.
- Die Plutoniuminventare beruhen auf Schätzungen unter der Annahme, daß alle Behälter halb gefüllt sind. Die Rohrleitungsinventare werden nicht berücksichtigt.

Aus dem vorliegenden Blockschema ergeben sich für die einzelnen Prozeßschritte folgende Plutoniuminventare:

In den Auflösern im Behältersystem des Head-End sind etwa 190 kg Pu enthalten. Diese stellen, wenn man von der Pu-Produktkonzentrierung absieht, den größten Teil des Anlageninventars dar.

Im folgenden wird das Pu-Inventar der einzelnen Extraktionszyklen einmal mit und einmal ohne Behälterinventar betrachtet, wobei es vom verfahrenstechnischen Standpunkt aus nicht denkbar ist, eine Anlage ohne Pufferbehälter betreiben zu können. Aus Gründen der Komponentenverfügbarkeit muß ein Anlagenkonzept ohne die notwendigen Entkopplungsbehälter abgelehnt werden.

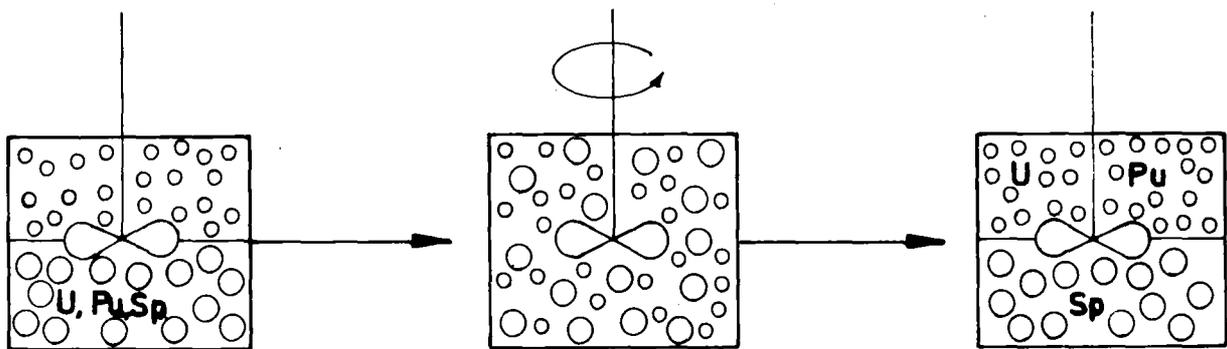
Im ersten Zyklus sind unter Berücksichtigung der Feedpufferbehälter etwa 40 kg gespeichert, das reine Apparateinventar beträgt 6,5 kg.

Im zweiten Pu-Zyklus sind mit Behälter gerechnet 56 kg enthalten, das Apparatehold-up beträgt 9 kg.

Der dritte Zyklus hat inclusive Behälter 100 kg Pu-Inventar, das Apparatehold-up liegt bei 7 kg.

Im Pu-Produktkonzentrierungsschritt einschließlich den Pu-Nitrat-Abfüllbehältern in halbvollem Zustand sind ca. 240 kg Pu enthalten. Das Gesamtanlageninventar liegt damit ohne Berücksichtigung des Pu-Lagers zwischen 2. und 3. Pu-Zyklus bei 630 kg. Bei einem Tagesdurchsatz von 48 kg ergibt sich eine Gesamtverweilzeit von 13 Tagen.

Einzelschritt



U - Uran
Pu - Plutonium
Sp - Spaltprodukte
○ = org. Phase
○ = wäss. Phase

Abb. 1

Prinzip des PUREX-Verfahrens



IHCH - 1979

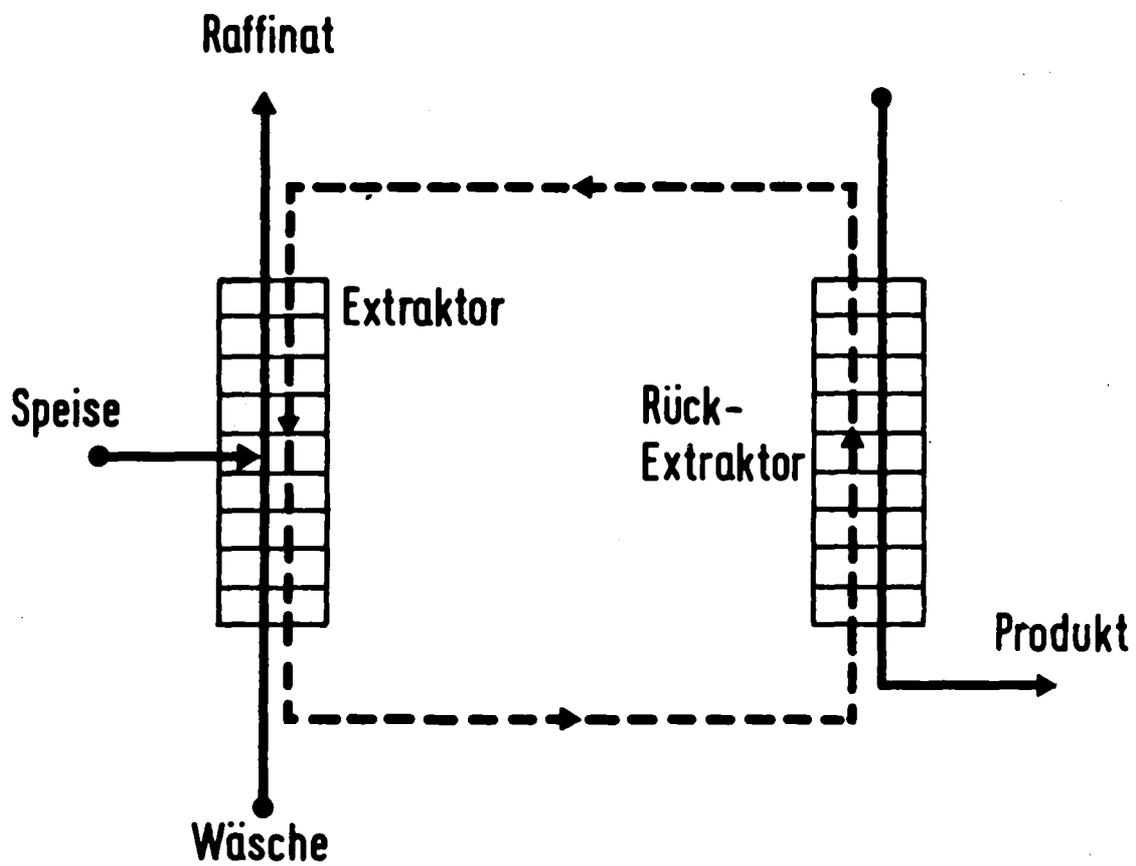


Abb.2

Lösungsmittel-Kreislauf



IHCH - 1979

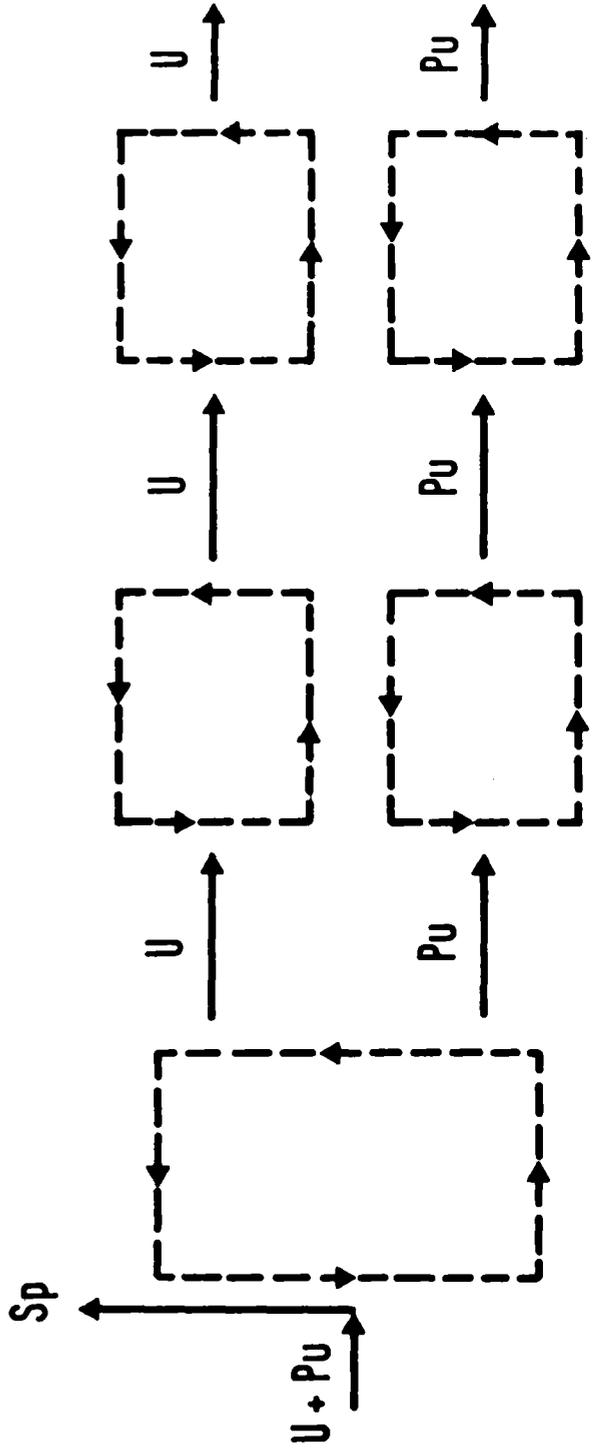
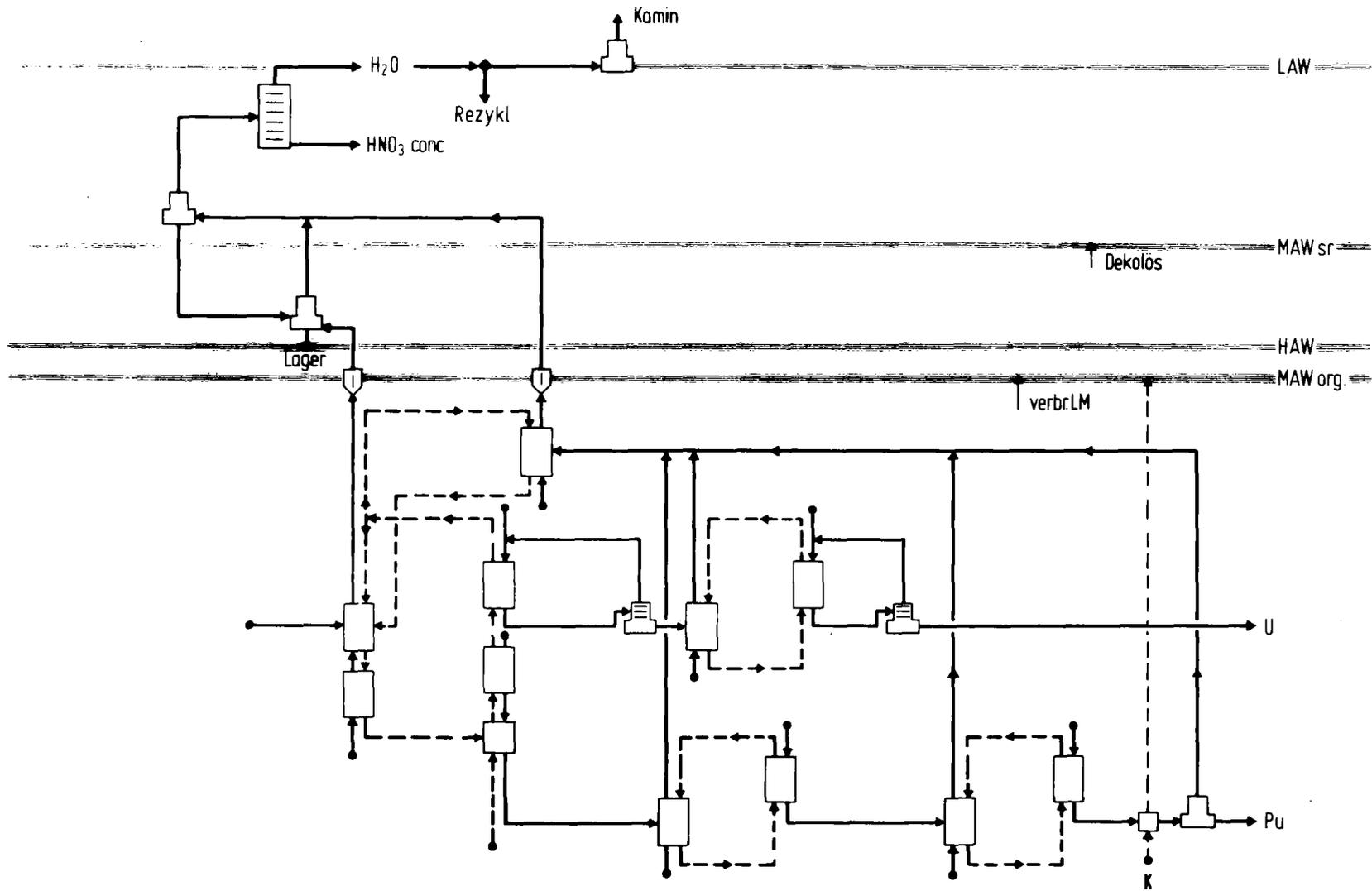


Abb.3 Frühe Pu-U-Trennung (im 1. Zyklus)



KIK IHCH - 1979

Abb. 4

AGNS - Barnwell
Raffinatrecycling

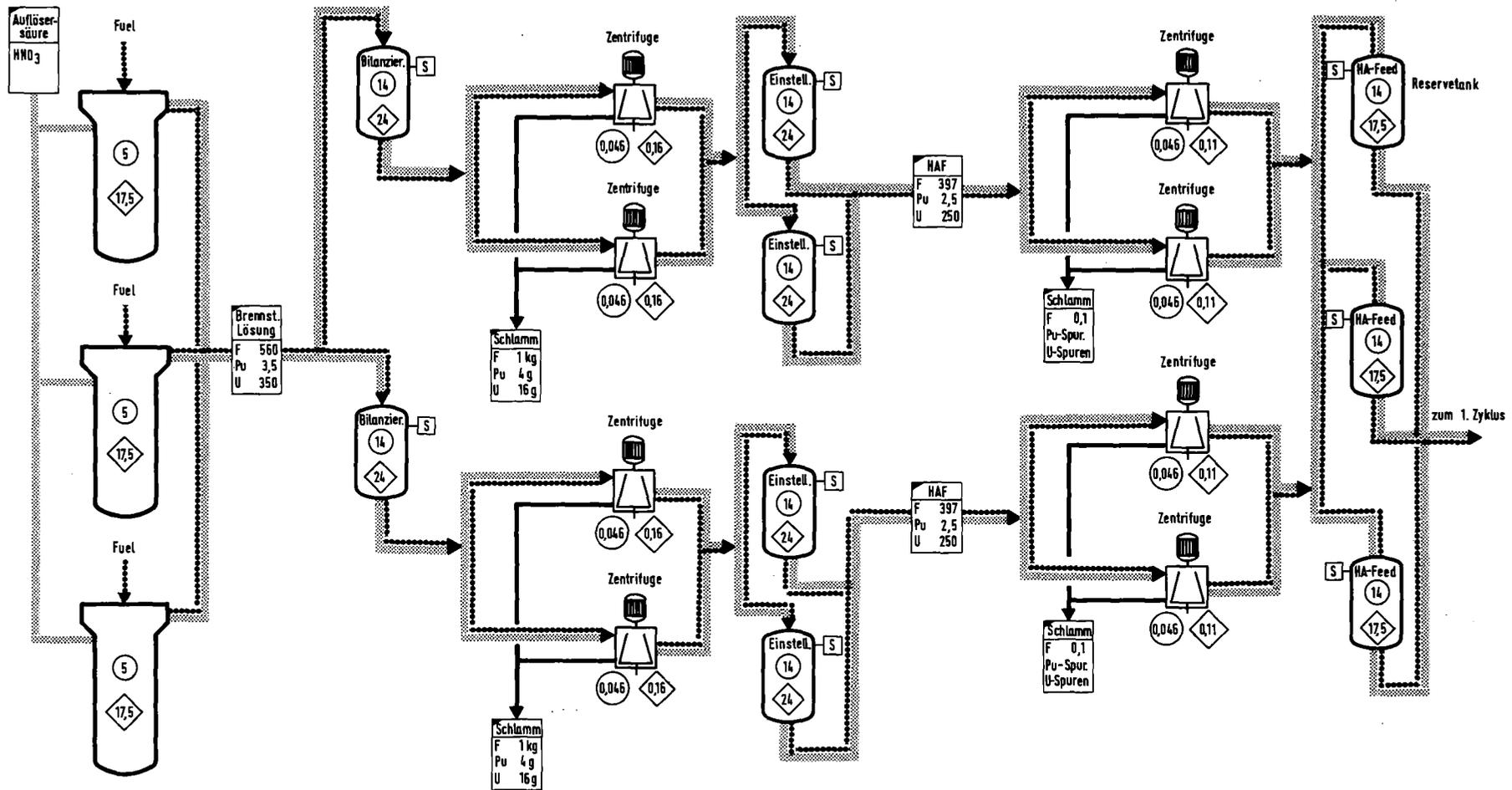


Abb. 5

Head - End

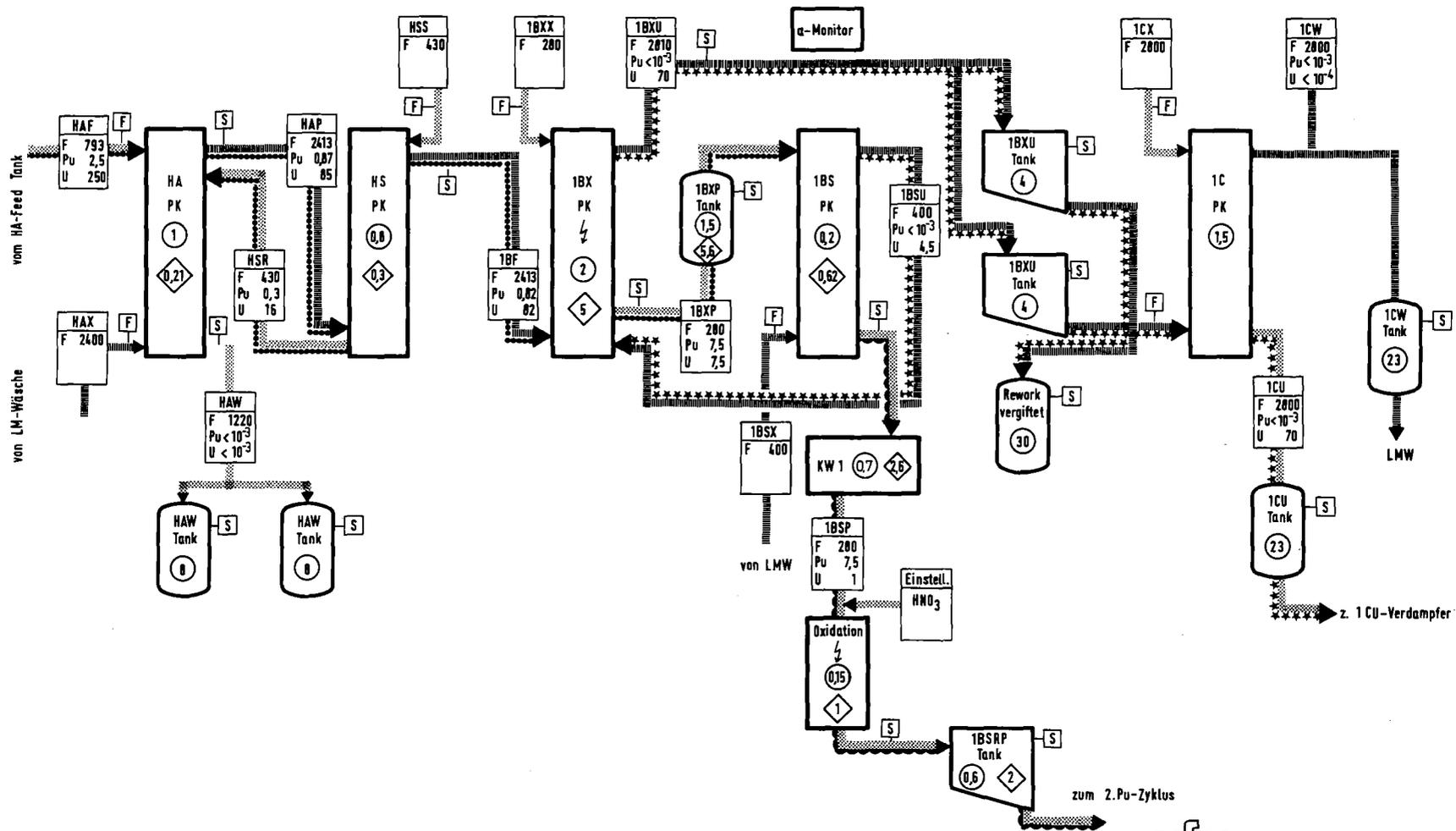


Abb. 6

1. Zyklus mit U-Pu-Trennung



IKH - 1979

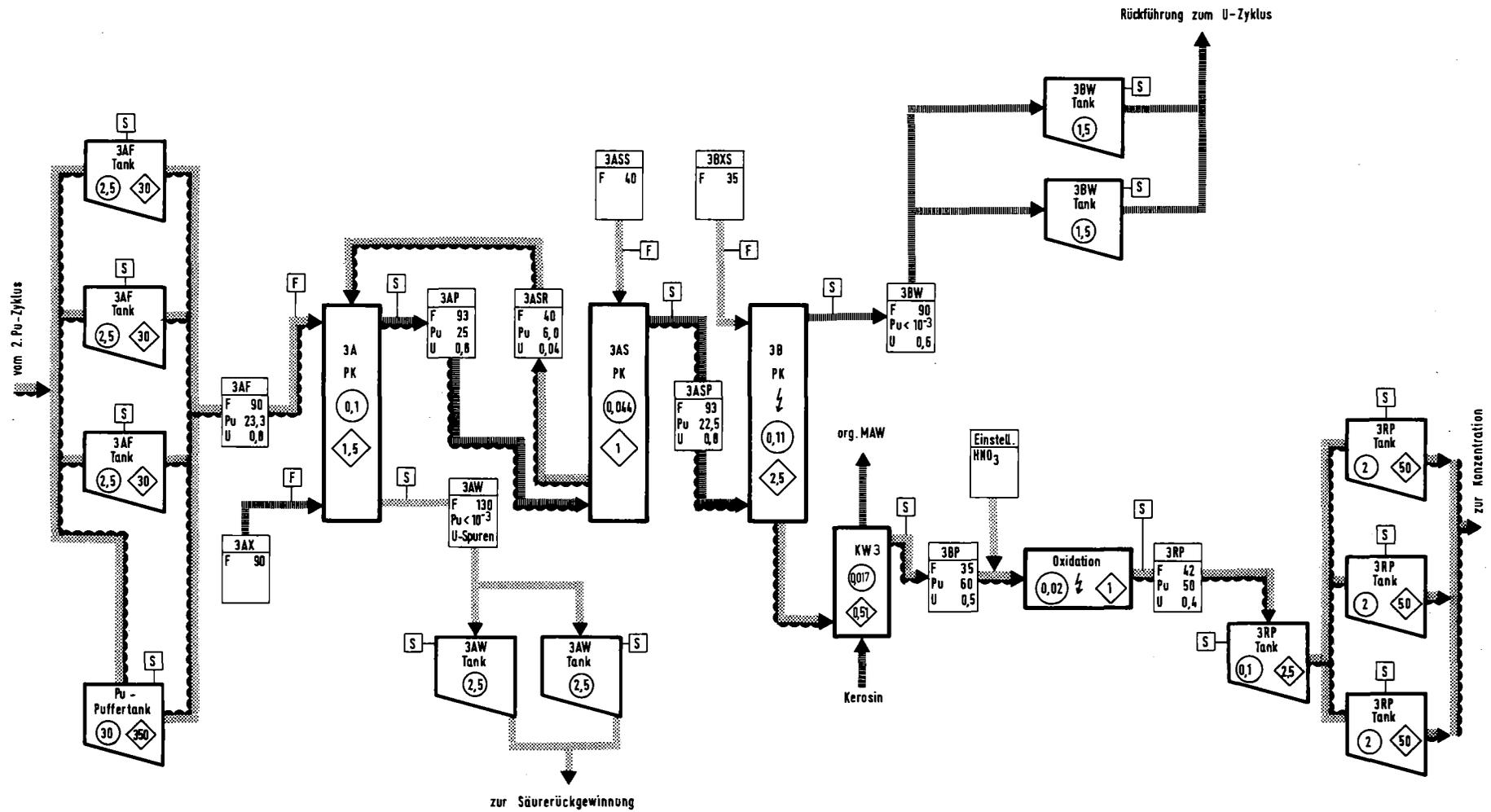


Abb. 8

3. Pu-Zyklus

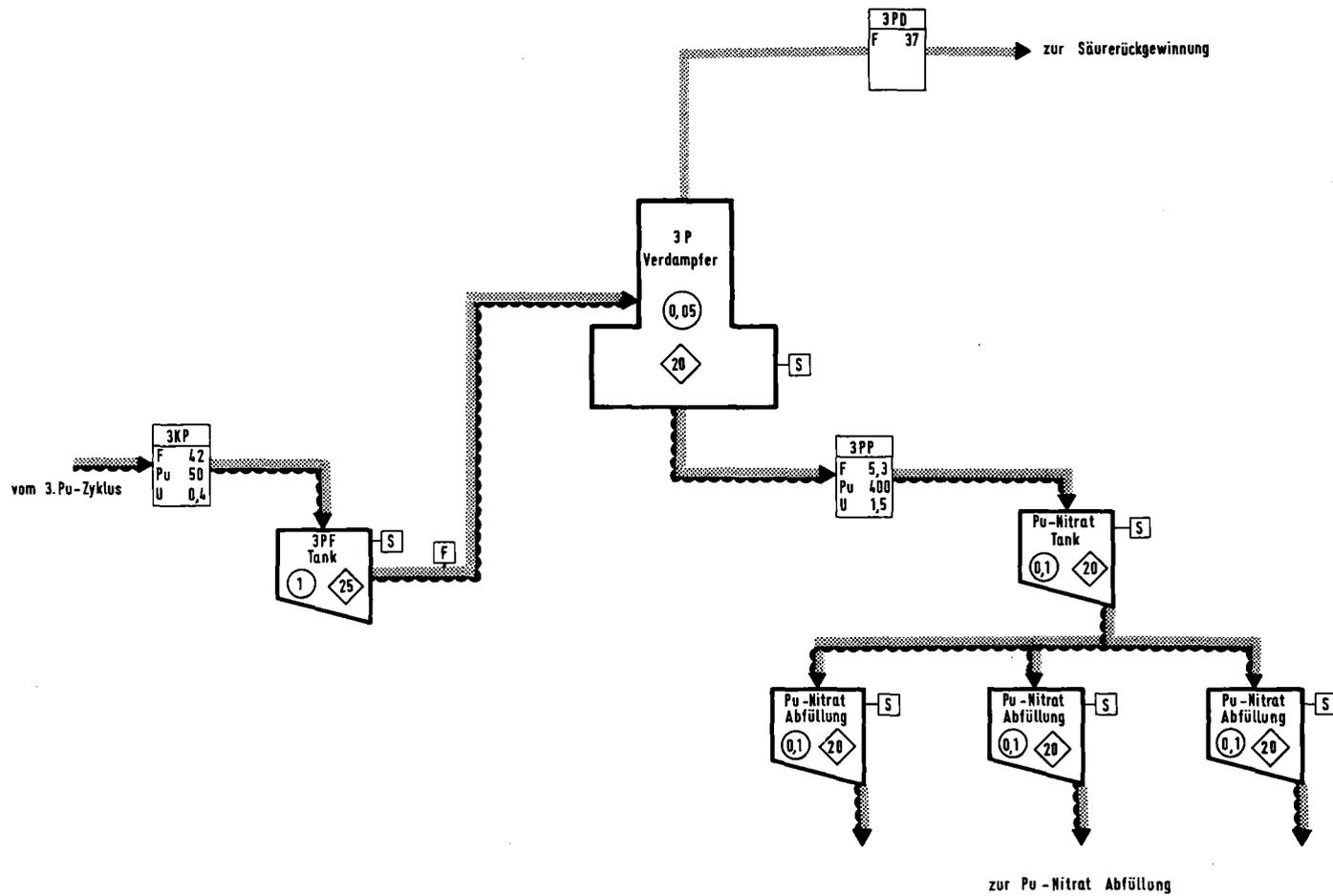


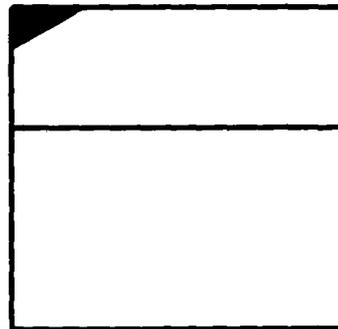
Abb. 9

Pu-Konzentration und Abfüllung

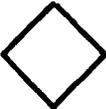
Legende

-  wässrige Phase
-  organische Phase
-  U
-  Pu
-  U + Pu
-  Feststoff

Bezeichnung d. Stromes	
Fluß F	l/h
Konzentr. Pu	g/l
Konzentr. U	g/l



diskontinuierlicher Fluß

-  Apparate- oder Behältergröße in m^3
-  Pu - Inventar in kg
-  Probenahme
-  Flußregelung