

ОБОСНОВАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗУЕМОСТИ СХЕМЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПУРЕКС-ПРОЦЕССА С ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТБФ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2023 г. А. А. Наумов*, Н. Д. Голецкий, Е. А. Пузиков,
М. В. Мамчич, А. С. Кудинов, П. И. Сорока

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

** e-mail: naumov@khlopin.ru*

Поступила в редакцию 16.01.2023, после доработки 16.01.2023, принята к публикации 30.01.2023

С целью расширения имеющейся базы данных по экстракции компонентов ОЯТ получены экспериментальные данные по экстракции азотной кислоты, уранилнитрата, технеция и циркония в 50%-ном ТБФ в изопаре М. Проведены сравнительные расчеты равновесного распределения компонентов ОЯТ по ступеням экстракционных блоков в схеме модифицированного Пурекс-процесса с использованием растворов 30 и 45% ТБФ в изопаре М. Показано, что разница плотностей органической и водной фазы при насыщении экстракта ураном до 165–172 г/л (50% ТБФ–изопар М) составляет менее 2%, что недостаточно для работы центробежных экстракторов. Верхний предел концентрации ТБФ должен быть ограничен на уровне 40–45 %, что соответствует разности плотностей 5–7%. Расчеты по математической модели с использованием 45%-ного ТБФ в изопаре М показывают ряд преимуществ по извлечению Zr и Tc из высокоактивного рафината и их последующей локализации в соответствующие реэкстракты.

Ключевые слова: экстракция, трибутилфосфат, изопар М, азотная кислота, уран, цирконий, технеций, модифицированный Пурекс-процесс.

DOI: 10.31857/S0033831123020077, **EDN:** XIYAIC

Ранее нами была предложена комбинированная модифицированная схема экстракционной переработки ОЯТ, в которой фракционирование ВАО является одной из стадий Пурекс-процесса с использованием единого экстрагента – 50%-ного ТБФ в предельных углеводородах [1, 2]. Одним из основных преимуществ увеличения концентрации ТБФ в первом экстракционном цикле является повышение производительности установки, что дает снижение объема высокоактивного рафината, поступающего на операции упаривания и остекловывания.

Следует отметить, что имеющиеся в литературе данные по совместной экстракции урана

и азотной кислоты относятся к диапазону концентраций ТБФ 15–40%. В связи с этим задачей данной работы являлось расширение экспериментальной базы данных по равновесному распределению азотной кислоты, урана, технеция и циркония при концентрации ТБФ в изопаре М 50% и верификация математической модели при более высоких концентрациях экстрагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для проведения исследований использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а.

Концентрацию азотной кислоты определяли прямым титрованием с индикатором бромкре-

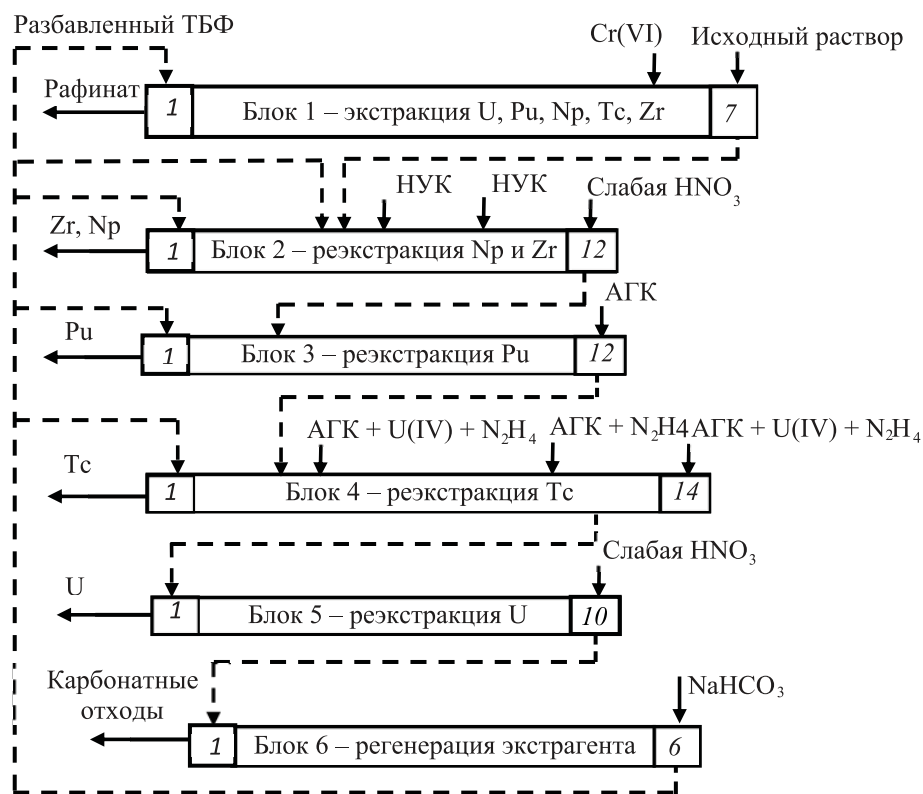


Рис. 1. Принципиальная схема модифицированного Пурекс-процесса.

золотой синий, а в присутствии солей урана – объемным титрованием раствором гидроксида натрия с индикатором в среде 2% NaF [5]. Концентрацию U определяли ваданатометрическим титрованием [6]. Концентрацию Zr определяли с ализариновым красным S спектрофотометрическим методом [7]. Концентрацию Tc определяли стандартным спектрофотометрическим методом с тиомочевинной [8].

Относительная погрешность описания экспериментальных данных визуального титрования составляет не более 5%, спектрофотометрических измерений – до 10 %.

Лабораторные опыты проводили на модельных растворах, экстракцию азотной кислоты, уранилнитрата, циркония и технеция проводили в раствор 50% ТБФ в изопаре М при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и времени контакта фаз 5 мин.

В качестве объекта математического моделирования была выбрана схема модифицированного Пурекс-процесса (рис. 1). Она включает такие операции, как извлечение U, Pu, Np,

Tc и Zr созэкстракцией последнего с Cr(VI) на первом блоке, реэкстракцию Zr и Np(V), стабилизированного надуксусной кислотой (НУК), на втором блоке. На третьем блоке проводится реэкстракция Pu ацетогидроксамовой кислотой (АГК), а на четвертом – реэкстракция Tc(IV), предварительно восстановленного с помощью U(IV). На пятом блоке осуществляется реэкстракция урана, а на последнем, шестом – регенерация экстрагента гидрокарбонатом натрия. В качестве исходного раствора ОЯТ для моделирования использовался следующий состав: U 550 г/л, HNO_3 1.9 моль/л, Zr 2 г/л, Tc 660 мг/л, что соответствует топливу ВВЭР-1000 с выгоранием 50 ГВт·сут/т по исследуемым компонентам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лабораторные исследования

Для исследования поведения некоторых элементов первого экстракционного цикла были

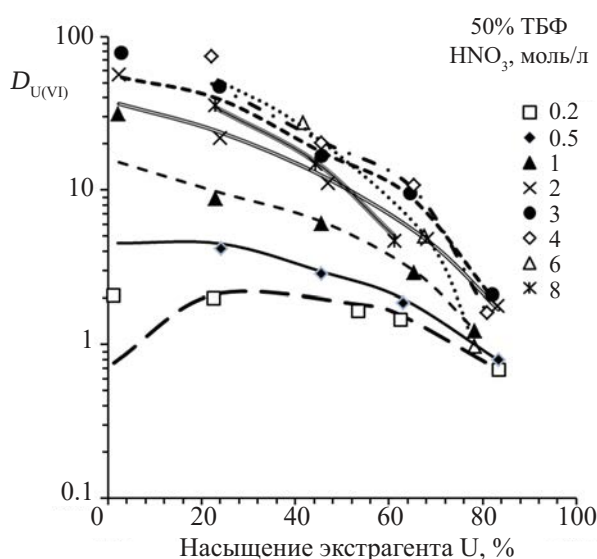


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения уранилнитрата от насыщения органической фазы при различной концентрации азотной кислоты при экстракции в 50 % ТБФ (точки – эксперимент, линии – расчет по модели).

получены зависимости распределения U, Tc и Zr от концентрации азотной кислоты и от степени насыщения органической фазы ураном. В качестве экстракционной системы использовали 50%-ный ТБФ в изопаре М. Для испытаний готовили модельные растворы с варьированием концентраций 0.2–8 моль/л HNO_3 и 5–170 г/л урана.

На рис. 2 представлена зависимость коэффициентов распределения уранилнитрата от насыщения органической фазы, а на рис. 3 – аналогичные данные для циркония и технеция при различной концентрации азотной кислоты в водной фазе. Полученные зависимости имели характер, аналогичный зависимостям для 30%-ного ТБФ в изопарафинах. Максимальные значения коэффициентов распределения уранилнитрата были получены при концентрации 4–6 моль/л HNO_3 . Коэффициенты распределения циркония резко возрастают с увеличением концентрации HNO_3 , в то время как коэффициенты распределения технеция имеют максимум при кислотности около 1 моль/л HNO_3 . Коэффициенты распределения циркония снижаются с увеличением насыщения экстрагента.

Для технеция при низкой кислотности также наблюдается снижение коэффициентов распределения с увеличением содержания уранилнитрата в органической фазе. Однако при кислотности выше 2 моль/л HNO_3 тренд меняется на противоположный, и повышение насыщения экстрагента уранилнитратом вызывает возрастание коэффициентов распределения (рис. 3).

Математическое моделирование

Сопоставление представленных в предыдущем разделе экспериментальных данных с результатами расчетов по унифицированной модели [3, 4] для системы с 50%-ным ТБФ в изопаре М показало, что в рабочем диапазоне концентраций компонентов отклонение расчетных значений коэффициентов распределения от экспериментальных не превышает погрешности их измерений и составляет менее 10%. Таким образом, корректировки значений констант равновесий и параметров, отражающих влияние концентрации экстрагента, не потребовалось. Некоторое расхождение расчетных и экспериментальных данных наблюдалось для Zr и Tc только при кислотности водной фазы, равной 6 моль/л HNO_3 , однако столь высокие концентрации азотной кислоты не используют в данном технологическом процессе.

В классическом варианте Пурекс-процесса при использовании 30%-ного ТБФ в изопаре М насыщение экстракта ураном составляет 102–105 г/л (до 82% от полного насыщения экстракта), что позволяет снизить экстракцию избыточной азотной кислоты в головном блоке. При переходе на 50% ТБФ в изопаре М для сохранения одинаковых условий с классическим вариантом схемы необходимо повысить насыщение экстракта ураном на головном блоке до 165–172 г/л. При работе на таких насыщениях уже требуется учитывать разность плотностей водной и органической фазы, насыщенных тяжелыми металлами, в связи с возможным образованием инверсии фаз или образования не отличимых по плотности фаз.

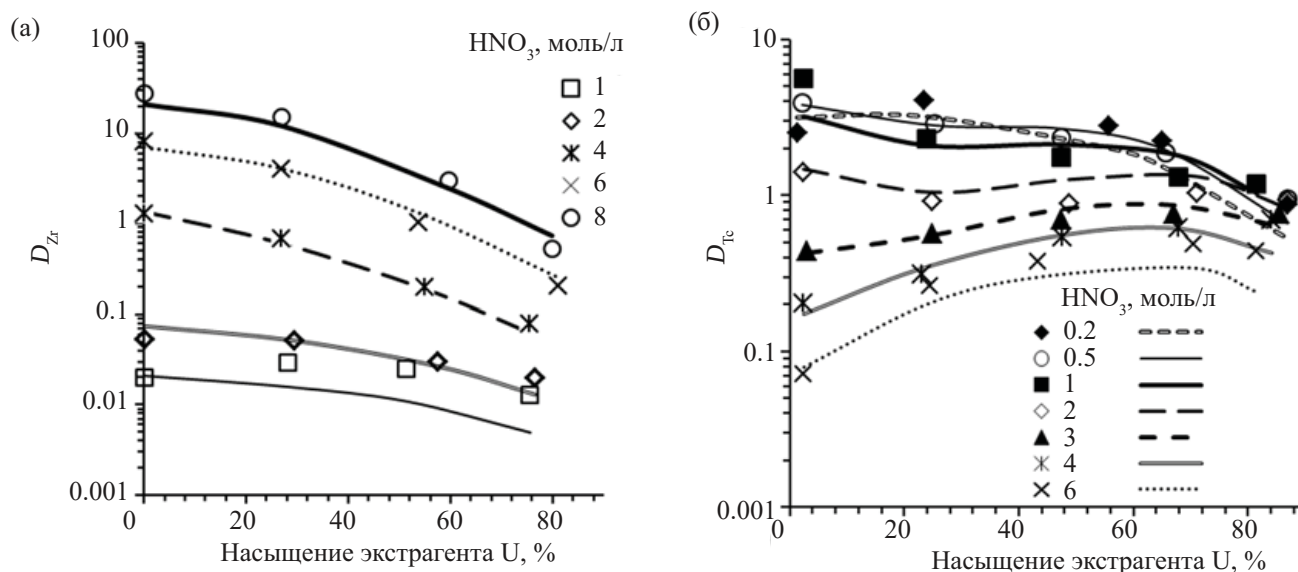


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения циркония (а) и технеция (б) от насыщения органической фазы при различной концентрации азотной кислоты при экстракции в 50%-ный ТБФ (точки – эксперимент, линии – расчет по модели).

С помощью унифицированной модели был проведен расчет отношения плотностей органической и водной фаз при насыщении экстракта ураном с использованием 30 и 50%-ного ТБФ (рис. 4). Установлено, что при использовании 50%-ного ТБФ разность плотностей органической и водной фаз составляет менее 2%. На сегодняшний день ни одна из существующих конструкций центробежных экстракторов [9]

не приспособлена к эффективному разделению фаз при таком отношении плотностей. В связи с этим были проведены аналогичные расчеты для 45%-ного ТБФ (рис. 4). В таких условиях минимальная разность плотностей составит от 5 до 7%, что уже достаточно для работы экстракционного оборудования. С учетом возможных аварийных и нештатных ситуаций при работе экстракционного каскада необходимо верхний предел концентрации ТБФ в экстракционной смеси ограничить на уровне 40–45%. В связи с этим дальнейшие расчеты проводили с использованием 45%-ного ТБФ как предельно насыщенный тяжелыми металлами вариант работы схемы.

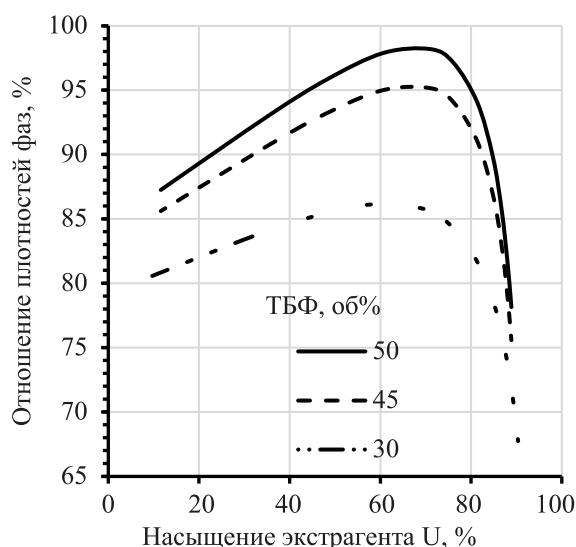


Рис. 4. Влияние насыщения экстракта ураном на отношение плотностей органической и водной фазы при экстракции из равновесной 1.5 моль/л HNO_3 .

Был проведен расчет распределения азотной кислоты, урана, циркония и технеция по схеме модифицированного Пурекс-процесса с использованием 45%-ного раствора ТБФ с последующим сопоставлением полученных данных с расчетами для 30%-ного ТБФ (рис. 5–9).

На головном блоке насыщение экстракта ураном в обоих случаях составляет 82%. Таким образом, с 45%-ным ТБФ удастся повысить производительность блока по урану на 50% по сравнению с 30%-ным ТБФ (содержание

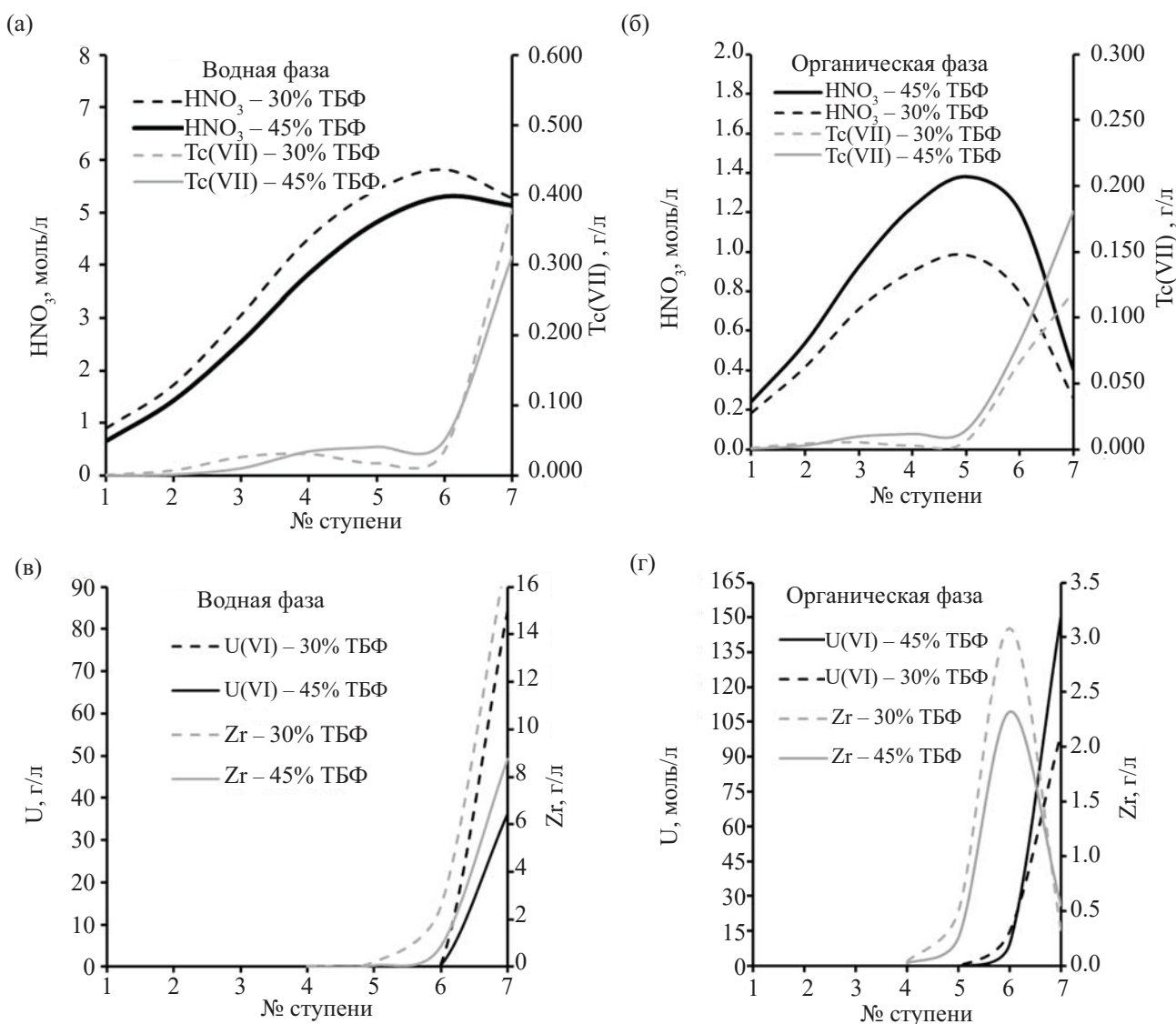


Рис. 5. Расчетное распределение HNO_3 , Tc (а, б), U, Zr (в, г) по ступеням первого блока в водной и органической фазах при использовании 30 и 45%-ного ТБФ

U(VI) в экстракте 151 г/л против 101 г/л). При этом повышается извлечение Tc и Zr, причем накопление последнего в 6-й ступени 1.3 раза меньше, что может предотвратить возможное образование осадка молибдата циркония. Также стоит отметить образование пика концентрации азотной кислоты в безурановой зоне в 4-й и 5-й ступенях. В случае технологического нарушения это может привести к повышению кислотности в водной фазе второго блока. При этом экстракт урана на выходе содержит в 2 раза больше азотной кислоты, что тоже может

вызывать сложности при стабилизации Np(V) надуксусной кислотой и его реэкстракции.

На втором блоке профили азотной кислоты в водной и органической фазах несколько схожи. Однако в случае с 45%-ным ТБФ ее концентрация в органической фазе несколько выше, при этом сокращается сброс Tc(VII) с промывным раствором в три раза при полной локализации Zr на данном блоке. В случае реэкстракции Zr в органической фазе на третьей ступени можно наблюдать накопление Zr, которое в 1.5 раза

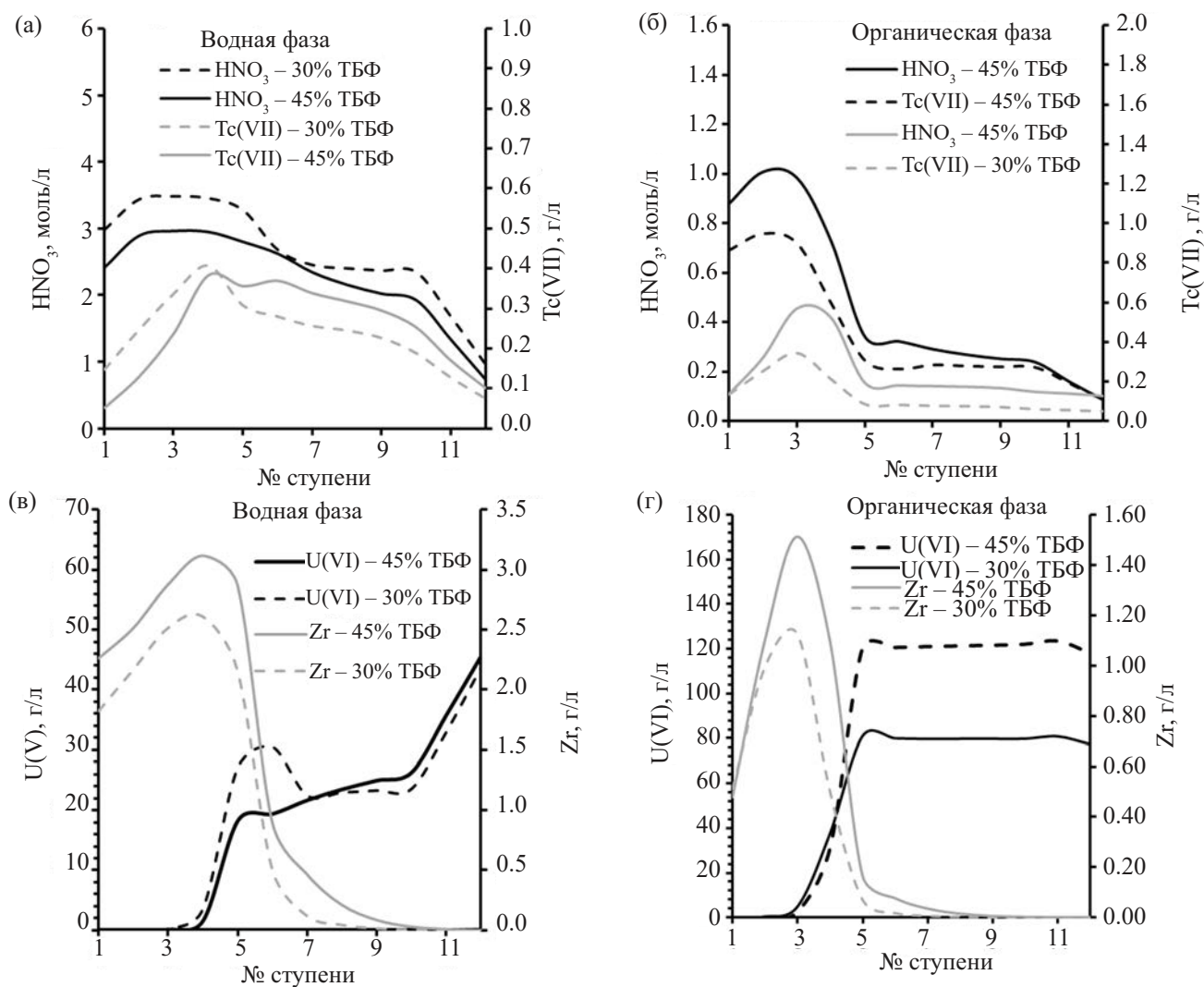


Рис. 6. Расчетное распределение HNO_3 , Tc (а, б), U(VI), Zr (в, г) по ступеням второго блока в водной и органической фазах при использовании 30 и 45%-ного ТБФ.

выше, чем с 30%-ным ТБФ, что может негативно повлиять на его реэкстракцию в случае технологического нарушения работы блока.

На предполагаемом третьем блоке реэкстракции плутония кислотные профили в органической фазе имеют одинаковый характер, однако в водной фазе при 30% ТБФ наблюдается повышение концентрации азотной кислоты в 5-й ступени, тогда как при 45% ТБФ накопление азотной кислоты не наблюдается.

На четвертом блоке ключевой операцией является реэкстракция технеция за счет восстановительной обработки U(IV), приводящей

к переходу Tc(VII) в Tc(IV). Однако поведение Tc(IV) в настоящее время не учитывается математической моделью, поэтому профили распределения Tc в данном блоке не представлены. В случае 45%-ного ТБФ сброс урана в промывной раствор понижается более, чем в 10 раз по сравнению с классическим вариантом и составляет менее 1 мг/л. При этом экстракт урана содержит в три раза больше азотной кислоты, что будет негативно влиять на реэкстракцию на соответствующем блоке.

Для реэкстракции урана на пятом блоке при использовании 45%-ного ТБФ требуется уве-

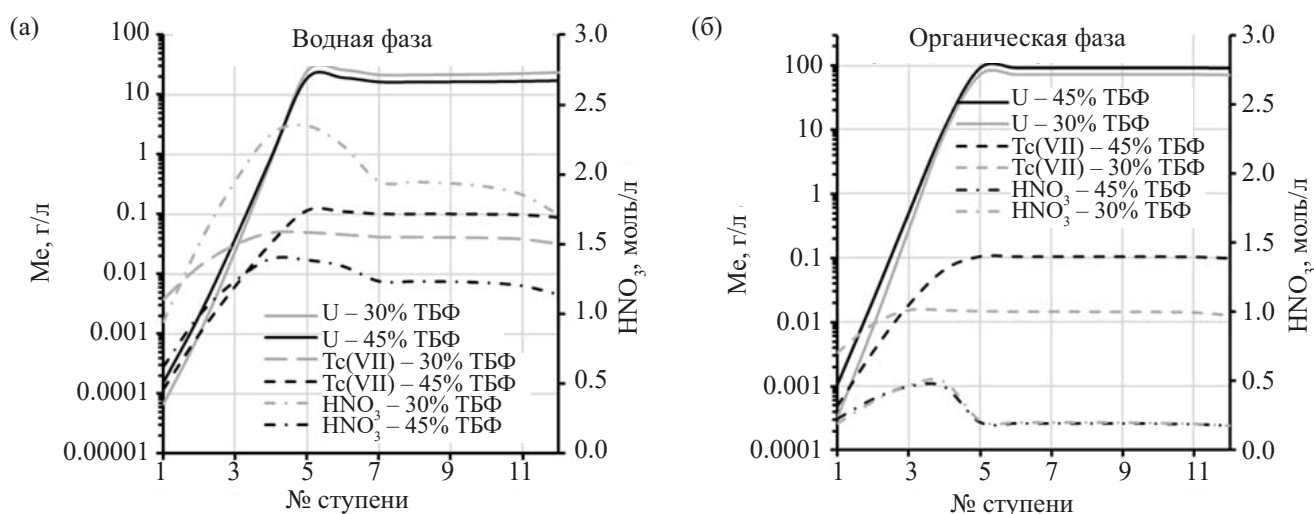


Рис. 7. Расчетное распределение HNO_3 , Tc и U по ступеням третьего блока в водной (а) и органической (б) фазах при использовании 30 и 45%-ного ТБФ.

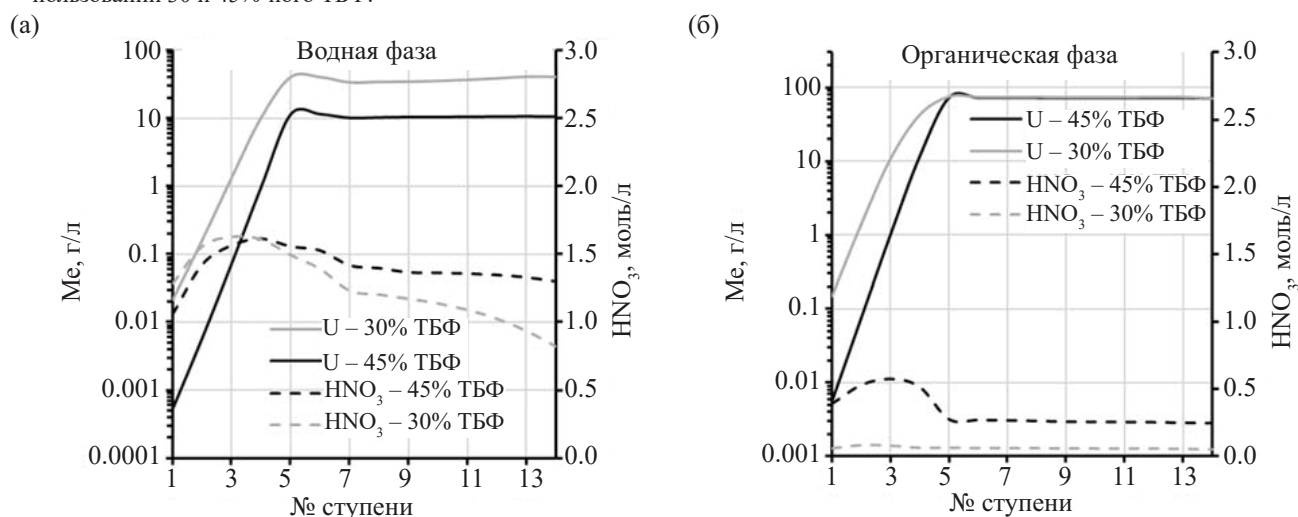


Рис. 8. Расчетное распределение HNO_3 , Tc и U по ступеням четвертого блока водной (а) и органической (б) фазах при использовании 30 и 45%-ного ТБФ.

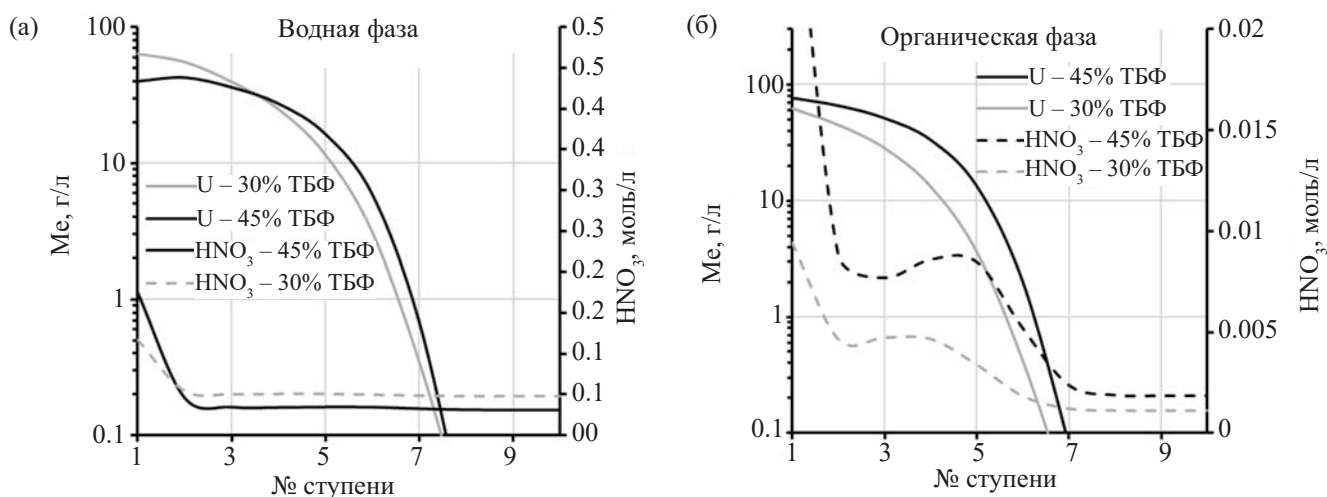


Рис. 9. Расчетное распределение HNO_3 и U по ступеням пятого блока в водной (а) и органической (б) фазах при использовании 30 и 45%-ного ТБФ.

личение соотношения водной к органической фазе примерно в 1.7 раза. Так как для 30%-ного ТБФ это соотношение, как правило, составляет $V : O = 1.1$, то с учетом того, что объем экстракта урана для 45%-ного ТБФ меньше, чем для 30%-ного ТБФ, общая нагрузка на блок реэкстракции увеличивается на 10%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расширена экспериментальная база унифицированной математической модели по равновесному распределению азотной кислоты, уранилнитрата, технеция и циркония в экстракционной системе с 40–50% ТБФ в изопаре М. Расхождение рассчитанных по математической модели коэффициентов распределения основных компонентов ОЯТ и экспериментальных значений не превышает погрешности их измерения для системы с 50%-ным ТБФ в изопаре М. Значения констант равновесий и параметров, отражающих влияние концентрации экстрагента, не потребовали корректировки.

Схема модифицированного Пурекс-процесса с использованием 50%-ного ТБФ в легком углеводородном разбавителе не имеет практического применения, так как разница плотностей органической и водной фаз при насыщении экстракта ураном до 165–172 г/л составляет менее 2%, что является недостаточным для работы центробежных экстракторов. Верхний предел концентрации ТБФ должен быть ограничен на уровне 40–45%. В таких условиях минимальная разница плотностей составит от 5 до 7%, что уже достаточно для работы аппаратов.

Сопоставительные расчеты по унифицированной математической модели для 30 и 45%-ного ТБФ показывают, что при использовании 45%-ного ТБФ при одинаковом насыщении органической фазы ураном (до 82%) на первом блоке повышается извлечение таких осколочных элементов, как Zr и Tc. При использовании 45%-ного ТБФ насыщение органической фазы ураном на 50% выше по сравнению

с 30%-ным ТБФ. Однако в случае аварийных ситуаций в работе каскада накопление азотной кислоты в безурановой зоне может привести к закислению блока реэкстракции Np и Zr. Цирконий полностью локализуется на втором блоке. Технеций выводится на четвертом блоке с меньшими показателями по сбросу в соответствующие реэкстракты: реэкстракт Zr и Np и реэкстракт Pu. Степень локализации технеция на четвертом блоке не учитывается моделью из-за его валентных переходов при восстановительной обработке U(IV). Из-за высокой экстрагируемости азотной кислоты 45%-ным ТБФ на четвертом блоке требуется увеличение реэкстрагирующего раствора на пятом блоке на 10% в сравнении с 30%-ным ТБФ. Объем экстракта урана на операцию реэкстракции урана меньше на 30% при использовании 45%-ного ТБФ.

Дальнейшие исследования по данному направлению будут посвящены проведению динамических испытаний на 30 и 45%-ном ТБФ в изопаре М по модифицированной схеме Пурекс-процесса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность к.х.н. И.В. Блажевой за помощь в получении лабораторных данных и д.т.н., проф. Б.Я. Зильберману за вклад в развитие идеи модифицированного Пурекс-процесса и помощь в работе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zilberman, B.Ya. TPE and RE Extraction during Long-lived Radionuclide Partitioning in Combination with PUREX-process Using a Single TBP-Based Solvent / Zilberman B.Ya., Goletskiy N.D., Puzikov E.A., Naumov A.A., Kamaeva E.A., Kudinov A.S., Petrov Yu.Yu.,*

- Aksyutin P.V., Alekseenko V.N., Skurydina E.S. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2019. Vol. 37, N 6. P. 1–11.
2. Хаперская А.В., Меркулов И.А., Сеелев И.Н., Алексеенко В.Н., Голецкий Н.Д., Зильберма Б.Я., Наумов А.А., Камаева Е.А., Петров Ю.Ю., Блажева И.В. Патент RU 2709826 // Б.И. 2019. N 36.
 3. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Блажева И.В., Кудинов А.С. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. С. 397.
 4. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Блажева И.В., Кудинов А.С. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 4. С. 329.
 5. Практикум по аналитической химии / Под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. М.: ВШ, 1983. 271 с.
 6. Марков В.К., Виноградов А.В., Елинсон С.В., Клыгин А.Е., Моисеев И.В. Уран, методы его определения. / Под ред. В.К. Маркова. М.: Атомиздат, 1960. С. 263.
 7. Елинсон С.В., Петров К.И. Цирконий. Химические и физические методы анализа. М.: Атомиздат, 1960. С. 212.
 8. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. С. 166.
 9. Кузнецов Г.И., Пушков А.А., Косогоров А.В. Центробежные экстракторы ЦЭНТРЭК. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. С. 214.