

УДК 66.061.3+661.879.1:621.039.5

*В.П. ПИЩУЛИН, Е.А. АЛИМПИЕВА, Л.Ф. ЗАРИПОВА***ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ УРАНИЛНИТРАТА**

Уран находит все более широкое применение в самых различных отраслях народного хозяйства, в результате чего появилась необходимость более глубокого изучения и совершенствования его технологии. Мирное использование атомной энергии является одним из важнейших научных достижений современности. Бурное развитие ядерной энергетики сопровождается повышением роли и значимости химических и радиохимических процессов при производстве делящихся материалов из природного сырья. Экстракцию широко применяют для извлечения ценных продуктов из разбавленных растворов, а также для получения концентрированных растворов. Преимущество экстракции заключается в том, что она проводится при низкой рабочей температуре процесса. Это позволяет разделять жидкие смеси веществ, которые при повышенных температурах разлагаются. Рассмотрен процесс тонкой очистки природного урана от примесей – экстракционный аффинаж. Разработана аппаратурно-техническая схема установки получения уранил-нитрата.

Ключевые слова: экстракционный аффинаж, нейтральный экстрагент, аппаратурно-технологическая схема.

Экстракционный аффинаж – наиболее распространенный метод тонкой очистки. Для аффинажа используются нейтральные экстрагенты. Чаще всего применяется самый дешевый из них – трибутилфосфат. Трибутилфосфат (ТБФ) представляет собой нелетучую жидкость ($t_{пл} = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 289\text{ }^{\circ}\text{C}$). Он не горюч ($t_{всп} = 146\text{ }^{\circ}\text{C}$), химически устойчив, не окисляется азотной кислотой. Растворимость ТБФ в воде и воды в ТБФ при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 0.39 и 64 г/л соответственно. При разбавлении керосином взаимная растворимость ТБФ и воды соответственно уменьшается до 0.22 и 1.4 г/л при 10 % ТБФ. Наличие азотной кислоты и нитратов также уменьшают взаимную растворимость ТБФ и воды. При соприкосновении с водными растворами ТБФ медленно гидролизует, скорость гидролиза составляет 0.001 % за час.

Продуктами гидролиза являются дибутилфосфат (ДБФ) и монобутилфосфат (МБФ). Они обладают более высокой экстракционной способностью, чем ТБФ, но их присутствие нежелательно. Они экстрагируют уранил и примеси по механизму катионного обмена, поэтому селективность по отношению к урану уменьшается, труднее идет рекстракция урана. Поэтому периодически экстрагент промывают растворами соды или щелочи. При этом дибутилфосфат и монобутилфосфат переходят в водную фазу в виде натриевых солей, растворимых в воде. Высокие плотность ТБФ (937 кг/м^3) и вязкость ($3.3 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$) затрудняют разделение органической и водной фаз. Поэтому ТБФ применяется в виде растворов с концентрацией 20–40 %. В качестве разбавителей используются керосин ($t_{кип} = 190\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$), уайтспирит ($t_{кип} = 165\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$), УВС (углеводородное сырье), РЭД-1 и РЭД-2 (разбавитель экстракционный деароматизированный). То есть при низких концентрациях урана и азотной кислоты коэффициент распределения пропорционален квадратам концентраций нитрат-иона и ТБФ.

Азотная кислота, содержащая одноименный нитрат-ион, является высаливателем, поэтому с увеличением ее концентрации наблюдается увеличение коэффициента распределения урана. При дальнейшем повышении концентрации азотной кислоты коэффициент распределения урана уменьшается из-за экстракции азотной кислоты в виде сольватного комплекса $\text{HNO}_3\cdot\text{ТБФ}$. Коэффициент распределения урана сильно зависит от концентрации урана (от десятков единиц при низкой концентрации урана до величины, близкой к 1, при насыщении) [1].

В соответствии с формулой сольватного комплекса уранилнитрата с ТБФ предельная емкость ТБФ составляет 400 г урана на литр. При разбавлении предельная емкость пропорциональна концентрации ТБФ в разбавителе. Итак, в общей форме коэффициенты распределения уранилнитрата зависят [1] от концентрации: урана, азотной кислоты, нитратов других металлов, ТБФ в разбавителе, а также от типа разбавителя и температуры.

В силу большого количества факторов, влияющих на экстракционное равновесие, коэффициенты распределения урана и примесей практически не поддаются теоретическому расчету. Данные по экстракционному равновесию приходится получать экспериментально.

Коэффициенты распределения большинства примесей определяются тысячными и десятитысячными долями единицы. Причем они существенно уменьшаются по мере насыщения экстрагента ураном. Поскольку реакция образования сольватного комплекса нитрата уранила и ТБФ является экзотермичной, то с увеличением температуры равновесие экстракции сдвигается влево. Поэтому реэкстракцию урана из ТБФ осуществляют подогретой (50–60 °С) водой. Процесс экстракции резко ухудшается в присутствии комплексообразующих анионов (сульфат, фосфат, фторид, ванадат). Особенно нежелательны SO_4^{2-} и PO_4^{3-} .

Схема проведения экстракционного аффинажа приведена на рис. 1.

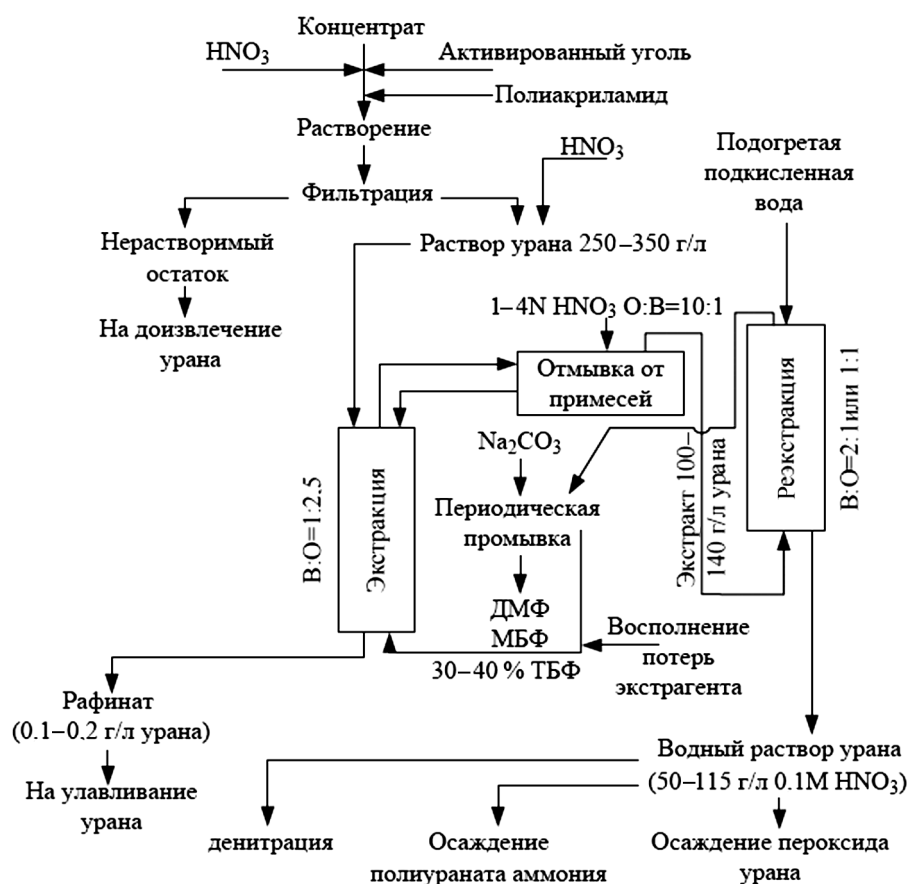


Рис. 1. Технологическая схема проведения экстракционного аффинажа

Химконцентрат вскрывается раствором азотной кислоты с избыточной кислотностью не выше 20–30 г/л, при которой сводится к минимуму вероятность образования растворимой кремниевой кислоты. Кремниевая кислота склонна к образованию полимерных цепочек. Этот процесс значительно ускоряется при контакте раствора с органическим экстрагентом. Взаимодействуя с углеводородной частью экстрагента, кремниевая кислота полимеризуется в кремнеорганические полимерные соединения, обладающие малой растворимостью как в органической, так и в водной фазах. Таким образом, даже небольшие количества растворимой кремниевой кислоты ведут к образованию большого количества межфазных образований в процессе экстракции, которые затрудняют разделение фаз. Для минимизации влияния кремниевой кислоты на процесс экстракции можно провести дополнительную операцию коагуляции, которая заключается во введении в раствор небольшого количества активированного угля и коагулянта – полиакриламида. После перемешивания раствора с этими добавками раствор охлаждают, создавая при этом условия образования гелей кремниевой кислоты, которые сорбируются активированным углем и коагулируют в легко фильтрующиеся осадки. После фильтрации растворы уранилнитрата, полученные по этой схеме, легко перерабатываются при экстракции без образования третьей фазы.

Экстракция проводится при отношении фаз В:О=1:2,5 30–40 % раствором ТБФ в разбавителе (керосин, РЭД-2 и др.). Экстракт отмывается от примесей 1–4 М раствором азотной кислоты при отношении фаз В:О=1:10. Реэкстракция производится подогретой до 60 °С водой при отношении

фаз В:О = (1–2):1. Экстрагент после реэкстракции периодически промывается раствором соды для удаления монобутилфосфата и дибутилфосфата.

Переработка конечного водного раствора на оксиды проводится или путем денитрации, или путем осаждения полиураната аммония аммиаком, или при осаждении пероксида урана, то есть при использовании комбинации экстракционного и пероксидного аффинажа.

Экстракция и реэкстракция чаще всего производятся в колонных аппаратах с пульсацией или в центробежных экстракторах [2].

На основании обзора разработана аппаратурно-технологическая схема установки получения уранилнитрата (рис. 2).

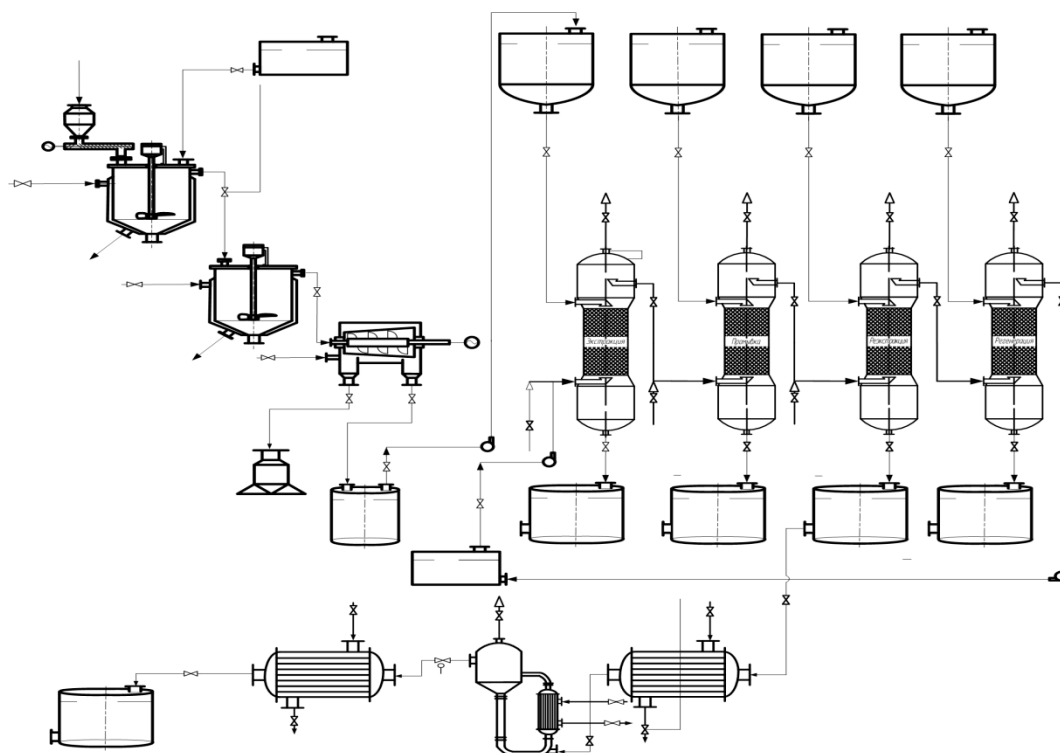


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема

Технологический процесс начинается с растворения оксидов природного урана U_3O_8 в азотной кислоте концентрацией 40–60 %, которая подается в реактор из мерника при температуре 60–80 °С, в каскаде из двух аппаратов – агитаторов с паровым обогревом по реакции



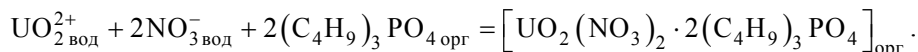
Загрузка уранового сырья в реактор растворения осуществляется через герметичный загрузочный бункер, снабженный шнековым питателем. Он выполнен с люком загрузки и механизмом присоединения транспортного контейнера с сырьем, позволяющего разворачивать его на 180° для ссыпания сырья в бункер реактора. После отсоединения контейнера люк бункера закрывается крышкой [3].

Полученный раствор уранил-нитрата с взвесью нерастворившихся примесей поступает в центрифугу, которая обеспечивает непрерывность процесса отделения раствора жидкости от мелко-дисперсного осадка, что, в свою очередь, позволяет предотвратить эрозионный износ и перебои в работе последующей аппаратуры процесса.

После центрифугирования густая пульпа с нерастворимыми примесями и промывной раствор самотеком поступает в контейнер, где дальше отправляется на переработку и последующее захоронение, а фугат в виде раствора нитрата уранила отводится в бак-накопитель, из которого при помощи насоса перекачивается в напорную емкость, откуда самотеком поступает в колонну на дальнейший экстракционный передел.

Экстракционный аффинаж осуществляется в каскаде из четырех последовательно соединенных экстракционных колонн. При этом в качестве экстрагента, подаваемого насосом из мерника в

колонну, используется нейтральное органическое соединение – 20 %-й раствор трибутилфосфата в керосине, которое, в свою очередь, взаимодействуя с водным раствором нитрат уранила, образует ионный ассоциат:



В реакционной зоне экстрактора располагаются тарелки с диспергаторами, которые обеспечивают стабилизацию потоков фаз. Многократное диспергирование с помощью твердых тел деления при низких скоростях потока жидкости исключает образование мелких неразделяемых эмульсий (медуз), что позволяет устранить продольное перемешивание и поперечную неравномерность, результатом чего является ускоренный процесс массообмена и снижение потери ценного компонента с вводно-хвостовыми растворами [2].

Полученный экстракт для удаления из него растворимых примесей направляется в промывную колонну, где подвергается обработке трёхмольным раствором азотной кислоты, который поступает самотеком из напорной емкости. В результате этого образующиеся примеси отводятся в емкость-хранилище.

Очищенный от растворимых примесей органический раствор нитрата уранила поступает в нижнюю отстойную зону рекстракционной колонны, где под действием рекстрагента – 0.01 моль азотной кислоты, подаваемого самотеком в верхнюю отстойную зону из емкости-хранилища, ценный компонент переходит из органической фазы в водный раствор.

После этого, отделенный в результате рекстракции органический раствор трибутилфосфата в керосине поступает в регенерационную колонну, в которой нейтрализуется гидроксидом натрия, подводимого самотеком из емкости-хранилища. В результате, органический раствор трибутилфосфата очищается от агломератов моно- и дибутилфосфата, отводимых в емкость-хранилище, которые образуются при его радиоллизе. Очищенный органический раствор трибутилфосфата при помощи насоса подается в мерник и затем возвращается в технологический процесс.

Таким образом, в результате замыкания технологического процесса обеспечивается более полное и экономичное использование экстрагента как органического раствора трибутилфосфата.

Примеси, образующиеся в процессе экстракционной очистки регенерированного уранового сырья и накапливаемые в емкостях-хранилищах, подвергаются нейтрализации и последующему захоронению, а выделяющиеся в технологической системе и оборудовании газы и отдувка, содержащие пары воды, азот и захваченные частицы оксидов урана, после тщательной абсорбционной очистки выбрасываются в атмосферу при помощи газодувки.

Ядерно-чистый водный раствор уранилнитрата с избытком свободной азотной кислоты поступает в емкость-хранилище.

Далее раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ поступает в теплообменник, после чего концентрируется в выпарном аппарате с выносной греющей камерой, где происходит упаривание раствора, и далее после охлаждения в холодильнике накапливается в емкостях-хранилищах, после чего транспортируется на сублиматное производство для получения оксидов и гексафторида урана.

На Сибирском химическом комбинате создана технология аффинажа химических концентратов природного урана, подготовлена для конвертирования в ГФУ всего природного урана отечественного производства и будет в дальнейшем наращивать объёмы переработки урана в рамках программ Госкорпорации «Росатом».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана / под общ. ред. А.М. Чекмарева. – М.: Руда и металлы, 2006. – 396 с.
2. Пищулин В.П., Зарипова Л.Ф., Трошкин В.П. Расчет насадочных колонных экстракторов: пособие для студентов. – Северск: СГТИ, 2004. – 44 с.
3. Пищулин В.П., Зарипова Л.Ф. Расчет агитаторов: учеб. пособие. – Северск: Изд.-во ТПУ, 2000. – 53 с.

Северский технологический институт Национального исследовательского
ядерного университета «МИФИ», г. Северск, Россия

Поступила в редакцию 13.10.17.

Пищулин Владимир Петрович, к.т.н., доцент, профессор, e-mail: pischulin@ssti.ru;

Алимпиева Екатерина Анатольевна, преподаватель, e-mail: katerinka_alimpieva@mail.ru;

Зарипова Людмила Федоровна, к.т.н., доцент.

*V.P. PISCHULIN, E.A. ALIMPIEVA, L.F. ZARIPOVA***EXTRACTION REFINING URANILNITRATE**

Uranium is increasingly used in a wide variety of sectors of the national economy, as a result there is a need for more in-depth study and improvement of its technology. Peaceful use of atomic energy is one of the most important scientific achievements of our time. The rapid development of nuclear power is accompanied by an increase in the role and significance of chemical and radiochemical processes in the production of fissile materials from natural raw materials. Extraction is widely used to extract valuable products from dilute solutions, as well as to produce concentrated solutions. The advantage of extraction is that it's carried out at a low operating temperature of the process. This makes it possible to separate liquid mixtures of substances that decompose at elevated temperatures. The process of the thin cleaning of natural-uranium is considered from admixtures is an extraction refining. Worked out apparatus is a technical chart of setting of receipt uranyl of nitrate.

Keywords: *extraction refining, neutral extractant, hardware technological scheme.*

Severskiy Technological Institute National Research Nuclear University «MEPhI», Seversk, Russia

Pishchulin Vladimir Petrovich, Candidate of Technical Sciences, Docent, Professor, e-mail: pischulin@ssti.ru;
Alimpieva Ekaterina Anatolievna, Lecturer, e-mail: katerinka_alimpieva@mail.ru;
Zaripova Lyudmila Fedorovna, Candidate of Technical Sciences, Docent.