

Математическое моделирование процессов экстракционной переработки ядерного горючего

3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ РЕЭКСТРАКЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЕЙ Fe*

РОЗЕН А. М., ЗЕЛЬВЕНСКИЙ М. Я., ШИЛИН И. В.

УДК 621.039.59.001.57

Процессы разделительной реэкстракции играют важную роль в радиохимической технологии, с их помощью отделяют плутоний и нептуний друг от друга и от урана. Однако математической модели экстракции, развитой в работах [1—4], для описания этих процессов недостаточно, поскольку не учитывается кинетика реакций окисления-восстановления.

Цель настоящей работы — разработка математической модели и алгоритма расчета окислительно-восстановительной реэкстракции нептуния и плутония с учетом кинетики химических реакций в водной фазе, а также анализ влияния основных параметров процесса на его эффективность, включая подбор оптимальных режимов. В качестве окислителя-восстановителя выбрана пара $Fe^{2+} - Fe^{3+}$, для которой опубликовано относительно большое число кинетических данных; однако разработанный алгоритм имеет общий характер и может быть применен для процессов и с другими неэкстрагируемыми окислительно-восстановительными реагентами.

Кинетика восстановления плутония и окисления нептуния солями железа

Восстановление плутония(IV) железом(II) идет по реакции $Pu^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Pu^{3+} + Fe^{3+}$, а окисление нептуния(IV) железом(III) по реакции $Np^{4+} + Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons NpO_2^+ + Fe^{2+} + 4H^+$.

Кинетические уравнения этих реакций:

$$\frac{d[Pu(III)]}{dt} = k_1^{Pu} [Pu(IV)] - k_2^{Pu} [Pu(III)]; \quad (1)$$

$$\frac{d[Np(V)]}{dt} = k_1^{Np} [Np(IV)] - k_2^{Np} [Np(V)]. \quad (2)$$

Путем аппроксимации экспериментальных данных [5—9] получены выражения для констант:

$$k_1^{Pu} = \frac{1620 [Fe(II)]}{(1 + 2,9 [NO_3^-]) [H^+]}; \quad k_2^{Pu} = \frac{k_1^{Pu} [Fe(III)]}{600 [H^+]}; \quad (3)$$

$$k_1^{Np} = \exp(-0,368\mu + 0,345) [Fe(III)]/[H^+]^3;$$

$$k_2^{Np} = \exp(0,506\mu + 3,1) [Fe(II)] [H^+],$$

* Части 1 и 2 см. «Атомная энергия», 1974, т. 37, вып. 3.

где $\mu = 3 [UO_2(NO_3)_2] + [HNO_3]$ — ионная сила; $[NO_3^-] = 2 [UO_2(NO_3)_2] + [HNO_3]$ — концентрация нитрат-ионов.

Математическое описание процесса на ступени и алгоритм расчета распределения микрокомпонентов по ступеням экстрактора в стационарном режиме

Допускается, что реэкстракция не сводится к медленной химической реакции и ее скорость, определяемая массопередачей, достаточно велика; экстрагируемостью Pu(III) и Np(V) вследствие малости их коэффициентов распределения можно пренебречь. Учитывается, что коэффициенты распределения Pu(IV) и Np(IV) как микрокомпонентов не зависят от собственной концентрации и определяются содержанием урана и азотной кислоты в водной фазе.

Математическое описание процесса на i -й ступени складывается из уравнений материального баланса, учитывающих структуру потоков (а), уравнений экстракционного равновесия (б) и кинетических уравнений окислительно-восстановительных реакций в водной фазе (в). Уравнения, описывающие процесс для плутония и нептуния, идентичны (различаются лишь числовые значения кинетических констант и коэффициентов распределения) и имеют следующий вид:

для смешительной камеры ступени

$$\left. \begin{aligned} \text{а) } & x_{5, i-1} + x_{4, i-1} + ny_{i+1} - \\ & - \bar{x}_{5, i} - \bar{x}_{4, i} - n\bar{y}_{i, i} = 0; \\ \text{б) } & \bar{y}_{4, i} = \alpha_i \bar{x}_{4, i}; \\ \text{в) } & \frac{d\bar{x}_{5, i}}{dt} = k_{1, i} \bar{x}_{4, i} - k_{2, i} \bar{x}_{5, i}; \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

для отстойной камеры ступени

$$\left. \begin{aligned} \text{а) } & \bar{x}_{4, i} + \bar{x}_{5, i} - x_{4, i} - x_{5, i} = 0; \\ \text{б) } & \bar{y}_{4, i} = y_{4, i}; \\ \text{в) } & \frac{dx_{5, i}}{dt} = k_{1, i} x_{4, i} - k_{2, i} x_{5, i}; \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где n — отношение потоков органической и водной фаз; α — коэффициент распределения Pu (IV) или Np (IV); x_4 — концентрации Pu (IV) или Np (IV), а x_5 — Pu (III) или Np (V) в водной фазе; y_4 — концентрации Pu (IV) или Np (IV) в органической фазе. Индекс i обозначает, что величина относится к выходу из i -й ступени; промежуточные значения (на выходе из смесительной камеры) отмечены чертой сверху.

Система (4), (5) приводится к матричному уравнению, описывающему ступень в целом:

$$\text{откуда } y_{\text{вых}} = \frac{-q_1}{r_{11}}; \quad x_{4, \text{вых}} = q_2 - q_1 \frac{r_{21}}{r_{11}}; \quad x_{5, \text{вых}} = q_3 - q_1 \frac{r_{31}}{r_{11}}. \quad (9)$$

Таким образом, алгоритм расчета распределения нептуния и плутония по ступеням аппарата состоит в следующем: 1) расчет распределения макрокомпонентов — урана и азотной кислоты (о методах расчета см. [4], там же уравнения равновесия); 2) расчет кинетических констант реакций по уравнению (5) и коэффициентов распределения (см. [4]) на каждой

$$\begin{vmatrix} y_{4, i+1} \\ x_{4, i} \\ x_{5, i} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_2/n\alpha_i A_9 & -\frac{1}{n} (A_6 - A_4 - 1)/nA_9 \\ (A_{10} + (1 - A_8) A_6 A_2/A_9)/\alpha_i & 0 \\ (A_7 + A_8 A_6 A_2/A_9)/\alpha_i & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} y_{4, i} \\ x_{4, i-1} \\ x_{5, i-1} \end{vmatrix} = S_i \begin{vmatrix} y_{4, i} \\ x_{4, i-1} \\ x_{5, i-1} \end{vmatrix} \quad (6)$$

Здесь $A_1 = k_{1, i} + k_{2, i}$; $A_2 = 1 + \alpha_i n$; $A_3 = -k_{1, i}/A_2 + k_{2, i}$; $A_4 = e^{-A_3 \tau_{\text{см}}}$ и $A_5 = e^{-A_4 \tau_{\text{отст}}}$ — для режима идеального вытеснения; $A_4 = (1 + A_3 \tau_{\text{см}})^{-1}$ и $A_5 = (1 + A_4 \tau_{\text{отст}})^{-1}$ — для режима идеального смешения; $A_6 = k_{1, i} (1 - A_4)/(k_{1, i} + k_{2, i} A_2)$; $A_7 = k_{1, i} (1 - A_5)/A_1$; $A_8 = (k_{2, i} A_5 + k_{1, i})/A_1$; $A_9 = 1 - A_6$; $A_{10} = 1 - A_7$, где $\tau_{\text{см}}$ и $\tau_{\text{отст}}$ — время пребывания водной фазы в смесительной и отстойной камерах ступени.

Для всего экстрактора выражение, аналогичное (6), имеет вид:

ступени; 3) построение матриц S_i в соответствии с выражением (6); 4) нахождение матрицы R и столбца Q в соответствии с уравнениями (7) и (8); 5) расчет концентрации нептуния и плутония в потоках водной и органических фаз, выходящих из экстрактора, по уравнениям (9); 6) последовательный расчет концентраций нептуния и плутония в обеих фазах на каждой ступени по уравнению (6) [с использованием уже готовых матриц S_i].

Расчеты процесса окислительно-восстановительной реэкстракции

На ЭВМ «Минск-32» был проведен расчет узла реэкстракции, состоящего из двух экстракторов (рис. 1); в первом происходит восстановление и реэкстракция плутония, во втором — окисление и реэкстракция нептуния. Цель расчетов — исследование влияния отношения потоков, кислотности водной фазы, числа ступеней, а также времени пребывания в смесительной и отстойной камерах на извлечение ценных компонентов. Определялась также область режимов для обоих экстракторов, в которой потери урана, плутония и нептуния минимальны.

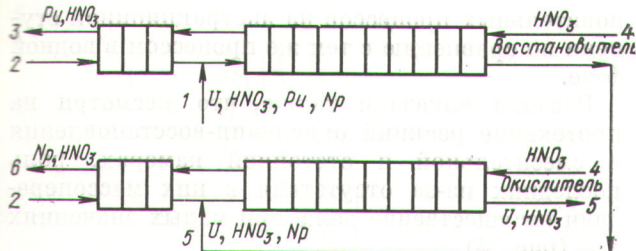
Для первого реэкстрактора в качестве номинального был принят режим с $n_0 = 8,0$; $n_э = 1,5$; $n_{рэ} = n_0 + n_э = 9,5$. Исходный органический раствор содержал 0,38 М урана; 0,17 М HNO_3 . Концентрация плутония и нептуния в нем была принята за единицу. В сек-

$$\begin{vmatrix} 0 \\ x_{4, \text{вых}} \\ x_{5, \text{вых}} \end{vmatrix} = S_N S_{N-1} \dots S_{N'+2} \begin{vmatrix} \frac{y_{\text{вх}} n_0}{n_э} \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} + S_N \dots S_{N'+2} \begin{vmatrix} \frac{n_{рэ}}{n_э} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} S_{N'} \dots S_1 \begin{vmatrix} y_{4, \text{вых}} \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad (7)$$

где $n_э$ и $n_{рэ}$ — отношения потоков в экстракционной и реэкстракционной секциях аппарата; n_0 — отношение потока перерабатываемого органического раствора к потоку водной фазы; N' — число ступеней во всем экстракторе с учетом фиктивной ступени подачи перерабатываемого раствора, имеющей номер $N' + 1$.

Сокращенно уравнение (7) имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 0 \\ x_{4, \text{вых}} \\ x_{5, \text{вых}} \end{vmatrix} = Q + R \begin{vmatrix} y_{\text{вх}} \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} r_{11} \\ r_{21} \\ r_{23} \end{vmatrix} y_{\text{вх}}, \quad (8)$$



Р и с. 1. Схема реактрасекционного узла:

1 — поток исходного органического раствора; 2 — поток экстракта; 3 — водный поток из первого экстрактора; 4 — поток реактрасектанта в первом и втором экстракторах; 5 — экстракт из первого (он же исходный раствор для второго экстрактора) и второго экстракторов; 6 — реактрасектат из второго экстрактора

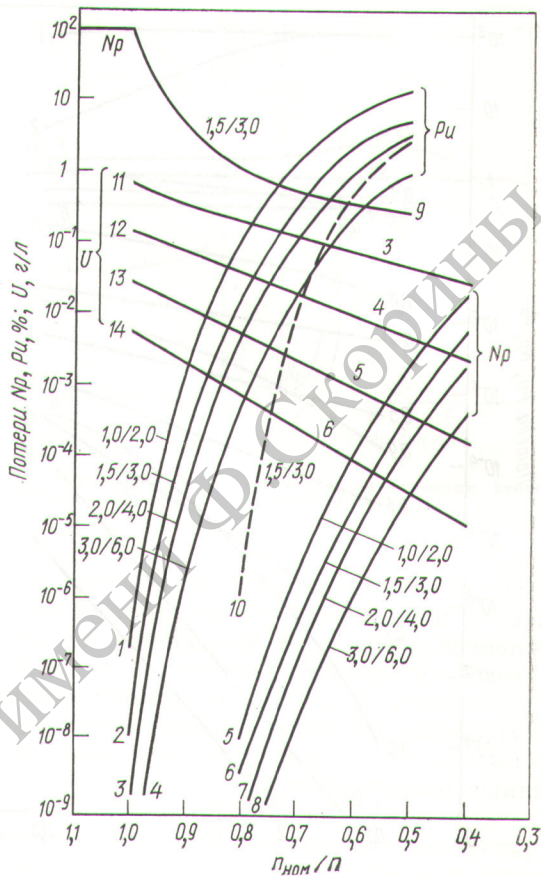
цию доэкстракции подавался 30%-ный раствор трибутилфосфата (ТБФ) в синтине; реактрасекция проводилась 0,1 М HNO₃, содержащей 0,04 г-ион/л Fe(II) с 10%-ной примесью Fe(III) (за счет самоокисления). Во второй реактрасектор подавался органический поток из первого реактрасектора (при режиме в последнем 80% номинального — по отношению потоков), содержащий 0,32 М урана, 0,0333 М HNO₃; 0,83444 усл. ед. Np и 1,7·10⁻⁴ усл. ед. Pu. Номинальные отношения потоков: n₀ = 11,875; n_{ра} = 1,125; n_{ра/0} = 13,0. Реактрасектирующая 0,1 М HNO₃ содержала 0,04 г-ион/л Fe(III).

Отношение потоков в обоих реактрасекторах варьировалось в результате изменения потока водной фазы L [n = n_{ном}/(L/L_{ном})].

Как видно из рис. 2, увеличение отношения потоков увеличивает потери компонентов с органической фазой (плутония в первом реактрасекторе, нептуния — во втором), но уменьшает потери с водной фазой (нептуния — в первом, урана — во втором). Если в первом реактрасекторе во всех рассчитанных режимах концентрация урана в реактрасекте не превышает 1,5 мг/л, то во втором аппарате трехступенчатая секция доэкстракции не обеспечивает приемлемой (10 мг/л) чистоты реактрасекта по урану (см. рис. 2, кривая 11) и ее необходимо увеличить до 4–6 ступеней (см. рис. 2, кривые 12–14).

Увеличение кислотности реактрасектанта увеличивает потери компонентов с водной фазой (рис. 3), поэтому целесообразно вести процесс при низкой кислотности.

Время пребывания на ступени существенно влияет на потери нептуния и плутония (см. рис. 2), и поэтому учет кинетики реакций окисления-восстановления нельзя пренебрегать. На первый взгляд это может показаться



Р и с. 2. Зависимость потерь ценных компонентов (Pu и Np, % исходного количества) от отношения потоков n_{ном}/n = L/L_{ном} при X_{HNO₃} = 0,1 М:

1–4 — потери плутония с органической фазой первого реактрасектора; 5–8 — потери нептуния с органической фазой второго реактрасектора; 9 — потери нептуния с водной фазой первого реактрасектора; 10 — потери плутония с органической фазой первого реактрасектора для режима идеального вытеснения; 11–14 — потери урана с водной фазой второго реактрасектора. (Цифры на кривых 1–10 — время контакта в смесительной и отстойной камерах ступени, мин; 11–14 — число ступеней в секции доэкстракции урана.)

странным, так как константы скорости велики и время релаксации процесса ($t_0 = 1/k$) должно быть малым (например, при X_{HNO₃} = 1 М и [Fe(II)] = 0,04 г-ион/л; k₁^{Pu} = 16,2 мин⁻¹ и $t_0 = 1/k_1^{Pu} = 0,06$ мин, а τ_{см} = 1,5 мин, т. е. в 25 раз больше t₀). Однако особенностью процесса в двухфазной системе является переход плутония (нептуния) на восстановление (окисление) в водную фазу из органической в соответствии со своим коэффициентом распределения; при этом константа скорости уменьшается в (1 + αn) раз, а время релаксации соответственно возрастает. Это приводит к значительному замедлению окислительно-восста-

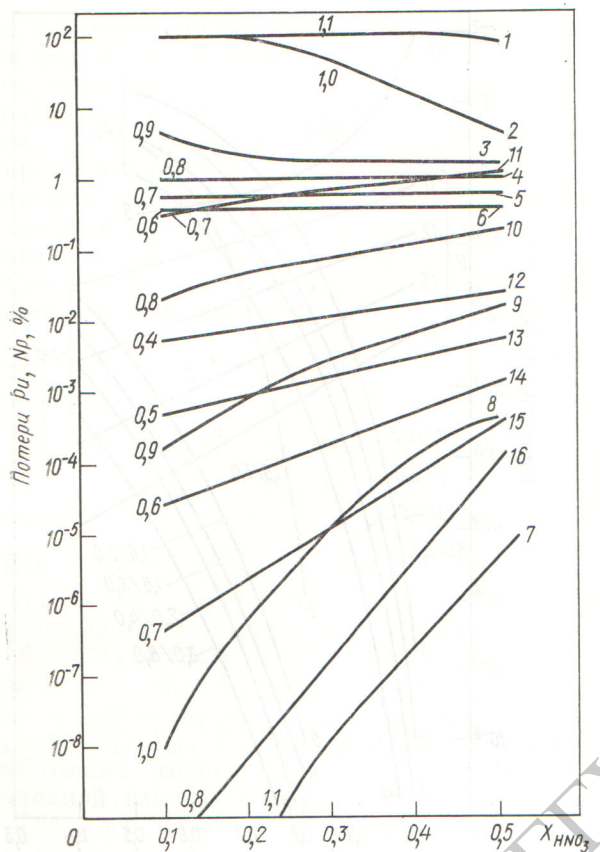


Рис. 3. Зависимость потерь непутия и плутония от кислотности реагента:

1—6 — потери непутия с водной фазой первого реактратора; 7 — 11 — потери плутония с органической фазой первого реактратора; 12—16 — потери непутия с органической фазой второго реактратора. (Цифры на кривых — значение $L/L_{\text{ном}} = n_{\text{ном}}/n$.)

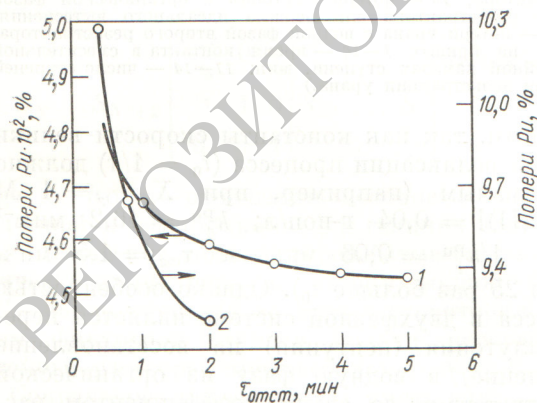


Рис. 4. Влияние времени контакта в отстойной камере на потери плутония с органической фазой первого реактратора ($L/L_{\text{ном}} = 0,8$; $X_{\text{HNO}_3} = 0,2 \text{ M}$):

1 — для обычных смесителей-отстойников, $\tau_{\text{см}} = 1,5$ мин; 2 — для центробежных экстракторов, $\tau_{\text{см}} = 0,2$ мин

новительных процессов на экстракционной ступени по сравнению с тем же процессом в водной фазе.

Расчеты показали также, что, несмотря на протекание реакций окисления-восстановления в смесительной и отстойной камерах, роль последних из-за отсутствия в них массопередачи несущественна даже при малых значениях $\tau_{\text{см}}$ (рис. 4).

Влияние числа ступеней. Найдено (рис. 5, кривые 1, 2), что при постоянном суммарном времени контакта в аппарате ($N_{\text{рз}} \tau_{\text{см}} = \text{const}$) выгодно делать больше ступеней с меньшим временем контакта в каждой. Увеличение числа ступеней на реэкстракции при сохранении их стандартного размера, естественно, снижает потери компонентов (кривая 3).

Структура потоков. Сравнение результатов расчетов режимов процесса для случаев идеального вытеснения и идеального смешения (см. рис. 2, кривые 2, 10) еще раз [2] говорит о значительном преимуществе поршневого потока перед режимом идеального смешения.

Область приемлемых режимов определяется требованием полноты разделения плутония, непутия и урана. Поскольку многие параметры режима действуют на потери данных компонентов противоположным образом, эта область

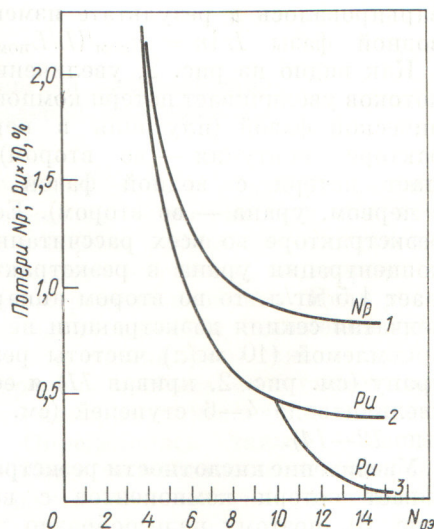


Рис. 5. Зависимость потерь плутония и непутия от числа ступеней в реэкстракционной секции первого экстрактора

($L/L_{\text{ном}} = 0,8$; $X_{\text{HNO}_3} = 0,2 \text{ M}$):

1, 2 — потери непутия и плутония при постоянном суммарном времени контакта в экстракторе $N_{\text{рз}} \tau_{\text{см}} = 15$ мин и $\tau_{\text{см}} : \tau_{\text{отст}} = 1 : 2$; 3 — потери плутония при добавке ступеней со стандартным временем контакта ($\tau_{\text{см}} = 1,5$ мин, $\tau_{\text{отст}} = 3,0$ мин)

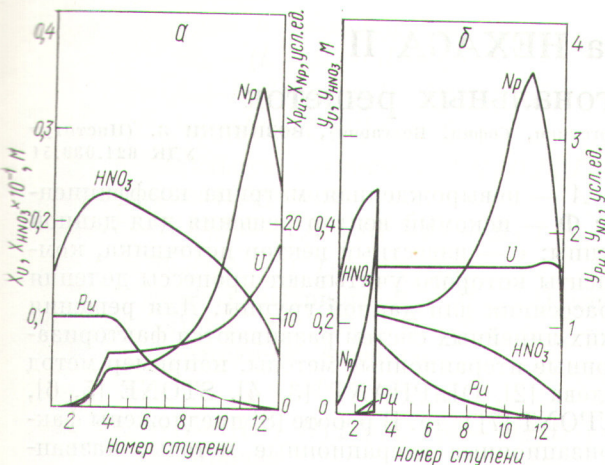


Рис. 6. Распределение компонентов по ступеням первого экстрактора в водной (а) и органической (б) фазах

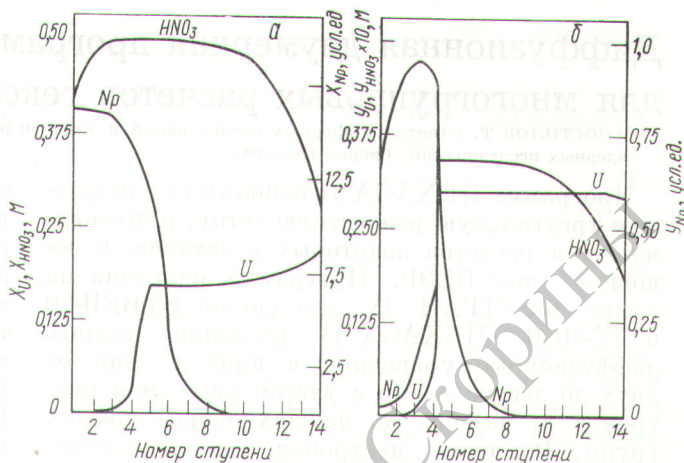


Рис. 7. Распределение компонентов по ступеням второго экстрактора в водной (а) и органической (б) фазах

сравнительно узка. Для первого реактратора это режим, составляющий 80% номинального (отношения потоков: $n_0 = 10,0$; $n_2 = 1,875$; $n_{p2} = 11,875$) при кислотности реактранга не выше $0,2 M$. В этом режиме потери плутония не более $0,05\%$, непутия — не более 1% . Сдвиг в сторону более низких величин n приводит к увеличению потерь непутия с водной фазой, а в сторону более высоких n — к увеличению потерь плутония с органическим потоком, поступающим во второй реактратор. (Распределение компонентов по ступеням в этом режиме показано на рис. 6.) Для расширения области приемлемых режимов необходимо увеличивать реактраторную секцию аппарата.

Второй реактратор должен иметь в секции доэкстракции урана как минимум четыре ступени, при этом наилучшим будет режим, составляющий 60% номинального (отношения потоков: $n_0 = 19,8$; $n_2 = 1,87$; $n_{p2} = 21,7$). При X_{HNO_3} , равном не более $0,5 M$, потери непутия составят не более $1 \cdot 10^{-3}\%$, а содержание урана в реактрате не превысит 10 мг/л . (Распределение компонентов по ступеням в этом режиме показано на рис. 7). Увеличение секции доэкстракции до шести ступеней приведет к значительному расширению области приемлемых режимов, которая при этом будет ограничена лишь сверху значениями $n_0 = 30,0$ и $n_2 = 2,8$; потери непутия не более $5 \cdot 10^{-3}\%$.

Заметим, что значения отношений потоков в номинальном режиме первого реактратора (и ниже их) при кислотности реактранга не выше $0,2 M$ обеспечивают практически полный перевод непутия и плутония в водную фазу

в одном экстракторе (содержание в ней урана при этом не превышает $\sim 1 \text{ мг/л}$). Так в зависимости от требований технологии возможно раздельное и совместное отделение Pu и Np от U.

Влияние температуры. Так как значения энергии активации реакций восстановления плутония и окисления непутия (соответственно $19,7$ и $35,2$ ккал/моль [7]) сравнительно велики, то константы скорости сильно увеличиваются с температурой, т. е. повышение температуры приведет к снижению потерь плутония и непутия или же уменьшит время контакта (расчет показывает, например, что для проведения процесса в центробежных экстракторах, где $\tau_{см} = 5 \div 10 \text{ с}$, нужно поднять t^0 до $\sim 40^\circ C$).

Поступила в Редакцию 18/VII 1974 г.
В окончательной редакции 3/I 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А. М. и др. III Женевская конф., 1964, докл. № 346.
2. Розен А. М. и др. В сб.: Жидкостная экстракция. Л., «Химия», 1969, с. 5.
3. Розен А. М., Решетько Ю. В., Зельвенский М. Я. В сб.: Труды симп. СЭВ «Исследования в области переработки облученного топлива». Т. 1. Прага, изд. КАЭ ЧССР, 1972, с. 118.
4. Розен А. М., Решетько Ю. В., Зельвенский М. Я. «Атомная энергия», 1974, т. 37, вып. 3, с. 187.
5. Newton T., э. е. «J. Phys. Chem.», 1960, v. 64, p. 244.
6. Huizenga J., Magnusson L. «J. Amer. Chem. Soc.», 1951, v. 73, p. 3902.
7. Колтунов В. С. Кинетика окислительно-восстановительных реакций урана, непутия и плутония в водном растворе. М., Атомиздат, 1965.
8. Best G. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1959, v. 12, p. 136.
9. Germain M. Ibid., 1970, v. 32, p. 245.