

натрия, как большой запас до температуры кипения и способность практически безынерционно переносить тепло из реактора к элементам конструкции и теплообменным устройствам в режимах естественной циркуляции, позволяет надеяться, что уровень риска для будущих серийных АЭС с быстрыми реакторами будет по крайней мере не выше уровня риска АЭС с тепловыми реакторами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейпунский А. И. и др. В кн.: Труды симп. СЭВ «Состояние и перспективы работ по созданию АЭС с реакторами на быстрых нейтронах». Т. 1. Обнинск, изд. ФЭИ, 1967, с. 249.
2. Лейпунский А. И. и др. «Атомная энергия», 1966, т. 21., вып. 6, с. 450.
3. Лейпунский А. И. и др. «Атомная энергия», 1967, т. 22, вып. 1, с. 13.
4. Багдасаров Ю. Е. и др. Технические проблемы реакторов на быстрых нейтронах. М., Атомиздат, 1969.
5. Грязев В. М. и др. Опыт эксплуатации реактора БОР-60. Докл. на советско-английском семинаре «Опыт эксплуатации и технология быстрых реакторов». Уинфрит (Великобритания), 20—22 окт. 1975.

6. Багдасаров Ю. Е., Кузнецов И. А. Аспекты безопасности реакторов на быстрых нейтронах. Докл. на советско-шведском семинаре по техническим проблемам безопасности атомных электростанций. Студсвика (Швеция), 5—7 марта 1973.
7. Митенков Ф. М. и др. Конструктивные меры обеспечения безопасности быстрых реакторов с натриевым теплоносителем. Докл. на советско-американском семинаре по безопасности быстрых реакторов. Аргоннская нац. лаб., 12—15 янв. 1976.
8. Кузнецов И. А. и др. Нестационарные режимы работы быстрых реакторов. Там же.
9. Орлов В. В. и др. Эффекты реактивности в реакторе БН-350. Там же.
10. Багдасаров Ю. Е. и др. Испытание некоторых систем и устройств и исследование характеристик БН-350, существенных для безопасности установки. Докл. на советско-французском семинаре по диагностике активной зоны и безопасности быстрых реакторов. Кадараш, 9—14 июня 1974.
11. Лейпунский А. И. и др. «Атомная энергия», 1974, т. 36, вып. 2, с. 91.
12. Митенков Ф. М. Некоторые результаты исследований и опыта пуска АЭС с реактором БН-350. Докл. на конф. по АЭС с быстрыми реакторами. Лондон, 10—14 марта 1974.
13. Четчин Ю. В. и др. Экспериментальные исследования последствий протечек натрия из контура ядерного реактора [7].
14. Багдасаров Ю. Е. О подходе к обеспечению безопасности быстрых реакторов [7].

Извлечение урана из природных вод

ЛАСКОРИН Б. Н., МЕТАЛЬНИКОВ С. С., СМОЛИНА Г. И.

Исследования по созданию промышленного метода извлечения урана из природных вод, в частности из морской и океанической воды, проводятся во многих странах. Наибольшее развитие получили сорбционные методы с использованием неорганических сорбентов на основе солей титана [1—4] и органических ионитов [5—8].

Настоящий доклад является развитием работы [6]. Для опытов использовалась природная вода, содержащая $\sim 5,8$ г/л солей, 60 мг/м³ урана, $pH = 8,4 - 8,7$; температура воды изменялась от 5 до $19^\circ C$, поглотители — зерновые сорбенты. Опыты по изысканию селективных ионитов, изучению кинетики сорбции урана и стабильности емкости сорбентов в процессе их продолжительной эксплуатации проводились в динамических условиях; продолжительность цикла сорбции и регенерации соответственно составляла 48 и 6 ч.

В начальный период разработки сорбционно-

ного метода были проведены широкие исследования по извлечению урана из природных вод с помощью минеральных и органических поглотителей, а также по подбору и созданию синтетических ионитов. В последующие годы был выполнен большой объем исследований по изысканию селективных сорбентов, изучению зависимости емкости органических синтетических ионитов от их состава и структуры, а также разработке сорбентов различных модификаций в виде ионообменных тканей, плавающих пено- и пористых материалов, импрегнированных различными веществами. Было испытано более 400 различных образцов поглотителей отечественного и зарубежного производства. Данные по сорбции урана из природных вод некоторыми испытанными ионитами, обладающими наиболее высокой емкостью, приведены в табл. 1. Видно, что для извлечения урана из природных вод может быть использовано с различной эффективностью большое число сорбентов. Однако наиболее эффективны сильноосновные аниониты типа АМ-10Хп, содержащие пиридиниевые основания. Емкость этих сополимеров в первом цикле сорбции урана из природных вод достигает $2 - 5,3$ мг/г (см.

Сорбируемость урана из природных вод лучшими марками селективных ионитов Таблица 1

Опыт	Сорбент	Зернение, мм	Емкость, мг/г
1	Титаногель	—0,40	0,22—0,30
2	Гель фосфата кальция	—0,40	0,20
3	Гель фосфата алюминия	0,63—1,6	0,30
4	Алюмогель	—0,40	0,20
5	Варион АР	0,63—1,6	0,50—0,73
6	Дуалит А-7	0,16—0,63	0,40
7	Дуалит А-40	0,16—0,63	0,41
8	Ионак А-300	0,20—0,63	0,57
9	Ионак А-550	0,20—0,63	0,50
10	Амберлит ИРА-410	0,20—0,63	0,54
11	Зеролит Е	0,20—0,40	0,38
12	Зеролит ФФ	0,20—0,40	0,21
13	Пермутит Е	0,20—0,40	0,59
14	Вофатит Л-150	0,63—1,0	0,34
15	Вофатит Л-160	0,63—1,0	0,31
16	Анионит ММГ	0,63—1,6	0,60
17	Анионит ЭДЭ-10п	0,63—1,6	0,40—0,75
18	Анионит ТН	0,63—1,6	0,50
19	Анионит АН-2Ф	0,40—1,6	0,50—0,80
20	Анионит АМП	0,63—1,6	0,45—0,80
21	Анионит АМ-10Хп	0,056—0,16	5,3
22	Анионит АМ-10Хп	0,16—0,25	5,0
23	Анионит АМ-10Хп	0,25—0,40	3,0—4,8
24	Анионит АМ-10Хп	0,40—0,63	2,5—4,2
25	Анионит АМ-10Хп	0,63—1,0	2,0—2,5
26	Анионит АМ-10Хп	1,0—1,6	1,5—2,0

табл. 1, опыты 21—26). Поэтому все дальнейшие исследования проведены на анионите АМ-10Хп различных партий.

Кинетические свойства ионитов относятся к числу первостепенных факторов. Продолжительность насыщения ионита, как известно, в сильной степени зависит от крупности его гранул. Для мелких классов анионита АМ-10Хп (0,056—0,16; 0,16—0,25; 0,25—0,40 мм) высокая сорбируемость урана (2,6—3,8 и 3,8—4,4 мг/г) достигается при продолжительности насыщения всего 6 и 12 ч (рис. 1). Увеличение времени контакта сорбента с водой до 24 ч приводит к повышению его емкости до 4,8—5,3 мг/г. Для анионита с крупностью гранул 0,63—1,0 и 1,0—1,6 мм через 6 и 12 ч достигается емкость 0,5—0,8 и 0,7—1,3 мг/г соответственно. Чтобы достигнуть достаточно высокой сорбируемости урана, необходимо повысить продолжительность контакта анионита крупных классов с водой до 24—48 ч.

При выборе сорбента большое значение имеет устойчивость основных характеристик ионита в процессе его продолжительной эксплуатации.

Резкое падение кинетических характеристик и поглотительной способности после непродолжительной эксплуатации ионита вызывает необходимость его замены. Процесс может быть рентабельным только в том случае, если емкость и кинетические характеристики ионита остаются на достаточно высоком уровне в нескольких сотнях сорбционных циклов, а расход ионита не будет слишком велик. Продолжительными исследованиями установлено, что емкость слабоосновных анионитов типа АН-2Ф при многократном их использовании в сорбционном процессе резко падает (табл. 2).

Более устойчивы некоторые сильноосновные аниониты, особенно АМ-10Хп, для которого после нескольких сот циклов сорбционная емкость по урану снижается всего на 4,8—26%. Причины понижения сорбируемости урана сильноосновными анионитами АМ-10Хп обусловлены падением их полной обменной емкости и особенно уменьшением числа сильноосновных обменных групп (в основном поглощающих уран из природных вод) за счет деструкции сорбента под воздействием высокого рН среды на стадии десорбции урана. Частично понижение сорбируемости урана связано и с накоплением на анионитах веществ, не удаляемых в процессе регенерации.

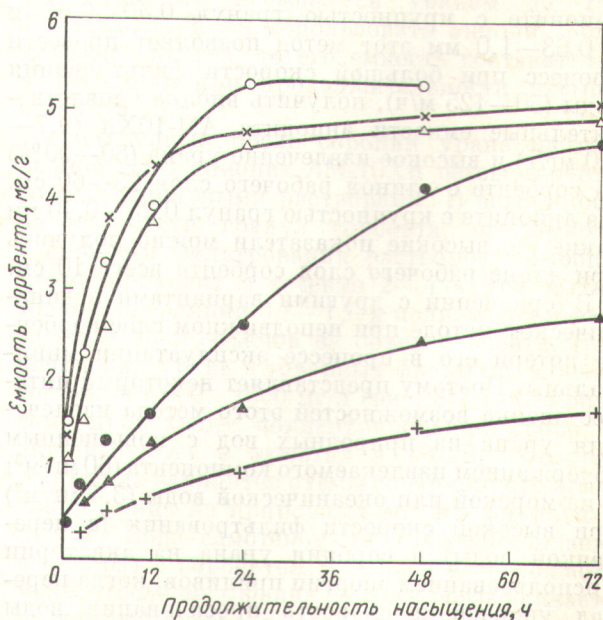


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости анионита АМ-10Хп от продолжительности насыщения при зернении 0,056—0,16 (○); 0,16—0,25 (×); 0,25—0,40 (△); 0,40—0,63 (●); 0,63—1,0 (▲) и 1,0—1,6 мм (+)

Влияние цикличности на сорбируемость урана анионитами

Таблица 2

Анионит	Крупность гранул, мм	Число циклов	Емкость в циклах, мг/г		Снижение емкости, %
			Первые	Последние	
АМ-10Хп	0,40—0,63	660	2,0	1,85	7,5
АМ-10Хп	0,40—0,63	647	2,53	1,95	22,8
АМ-10Хп	0,20—0,40	643	2,42	2,20	9,1
АМ-10Хп	0,63—1,0	422	2,10	1,80	14,3
АМ-10Хп	0,40—0,63	423	2,65	1,96	26,0
АМ-10Хп	0,16—0,25	432	2,60	2,30	11,5
АМ-10Хп	0,40—0,63	338	2,10	2,0	4,8
АМ-10Хп	0,25—0,40	219	3,10	3,10	0,0
АМ-10Хп	0,25—0,40	219	3,0	2,80	6,7
АН-2Ф	0,25—1,6	275	0,55	0,12	78,0

Уран из природных вод может быть извлечен анионитами мелких или крупных классов в аппаратах различной конструкции с перекачкой воды или непосредственно на акватории. Использование мелкозернистых ионитов позволяет резко сократить продолжительность их насыщенности и единовременную загрузку, повысить емкость по урану и значительно снизить объем аппаратуры. Один из вариантов метода извлечения урана из природных вод — динамический при неподвижном слое сорбента. На анионите с крупностью гранул 0,40—0,63 и 0,63—1,0 мм этот метод позволяет провести процесс при большой скорости фильтрования воды (50—125 м/ч), получить вполне удовлетворительные емкости анионита АМ-10Хп (0,7—1,0 мг/г) и высокое извлечение урана (80—90%) на сорбенте с длиной рабочего слоя 25—60 см. На анионите с крупностью гранул 0,25—0,40 мм такие же высокие показатели можно получить при длине рабочего слоя сорбента всего 10 см.

В сравнении с другими вариантами в динамическом методе при неподвижном слое сорбента потери его в процессе эксплуатации минимальны. Поэтому представляет некоторый интерес оценка возможностей этого метода извлечения урана из природных вод с повышенным содержанием извлекаемого компонента (60 мг/м³) и из морской или океанической воды (3,4 мг/м³) при высокой скорости фильтрования (с перекачкой воды) и сорбции урана на акватории с использованием энергии приливов, когда перепад уровней и скорость просачивания воды через слой сорбента ограничены.

Если принять производительность установки по урану 1 кг/сут, содержание урана в воде

60 мг/м³, его извлечение 80%, скорость фильтрования воды 10 и 100 м/ч, то площадь сечения сорбционных аппаратов составит соответственно 90 и 9 м². При длине рабочего слоя сорбента 100 см и принятых скоростях фильтрования воды единовременная загрузка ионита (q_к) составит 90 и 9 м³ (рис. 2). Понижение длины рабочего слоя сорбента до 10—20 см пропорционально сокращает его единовременную загрузку в 5—10 раз, что уже приемлемо для эффективного промышленного метода извлечения урана из природных вод указанного состава при высоких скоростях фильтрования.

При извлечении урана из морской или океанической воды площадь сечения сорбционных аппаратов, единовременная загрузка сорбента (q₀) и объем перерабатываемой воды в принятых условиях возрастут почти в 20 раз (см. рис. 2).

Однако процесс переработки природных вод даже с повышенным (60 мг/м³) содержанием урана в динамических условиях на неподвиж-

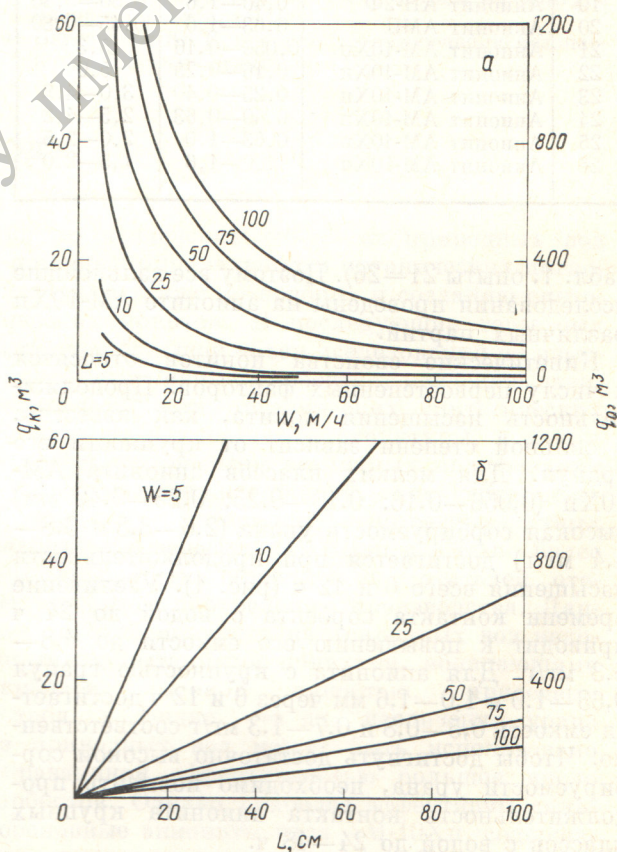
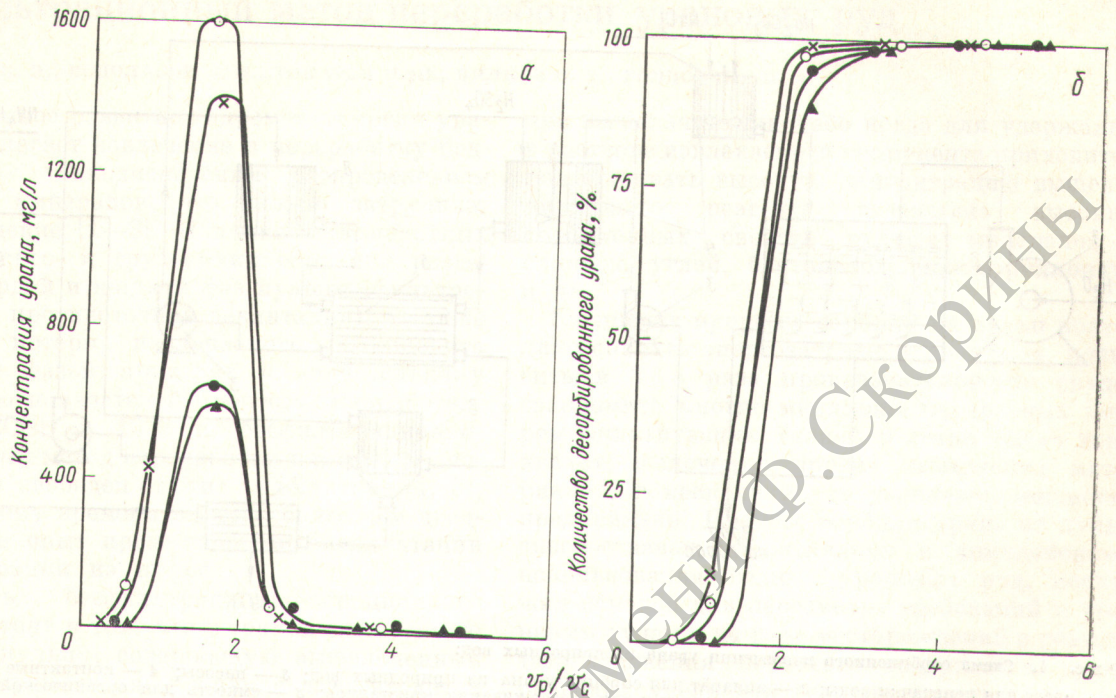


Рис. 2. Зависимость единовременной загрузки ионита от скорости фильтрования воды (а) и длины рабочего слоя сорбента (б). Цифры у кривых: длина рабочего слоя сорбента, см (а) и скорость фильтрования воды, м/ч (б)



Р и с. 3. Зависимость дифференциальных (а) и интегральных (б) кривых регенерации анионита АМ-10Хп содово-хлоридными растворами от емкости и крупности гранул сорбента:
 ○ — 5,5 мг/г; 0,20 — 0,40 мм; × — 5 мг/г; 0,40 — 0,63 мм; ● — 1,75 мг/г; 0,40 — 0,63 мм; ▲ — 1,6 мг/г; 0,63 — 1,2 мм

ном слое ионита имеет ряд существенных недостатков: большой расход электроэнергии на перекачку воды, громоздкость аппаратуры, сравнительно высокая одновременная загрузка сорбента и неполное использование его поглощательной способности по урану. Контактное взаимодействие ионитов с водой непосредственно на акватории снижает энергетические затраты и позволяет насыщать сорбент до максимальной емкости, равновесной с исходной концентрацией урана в воде.

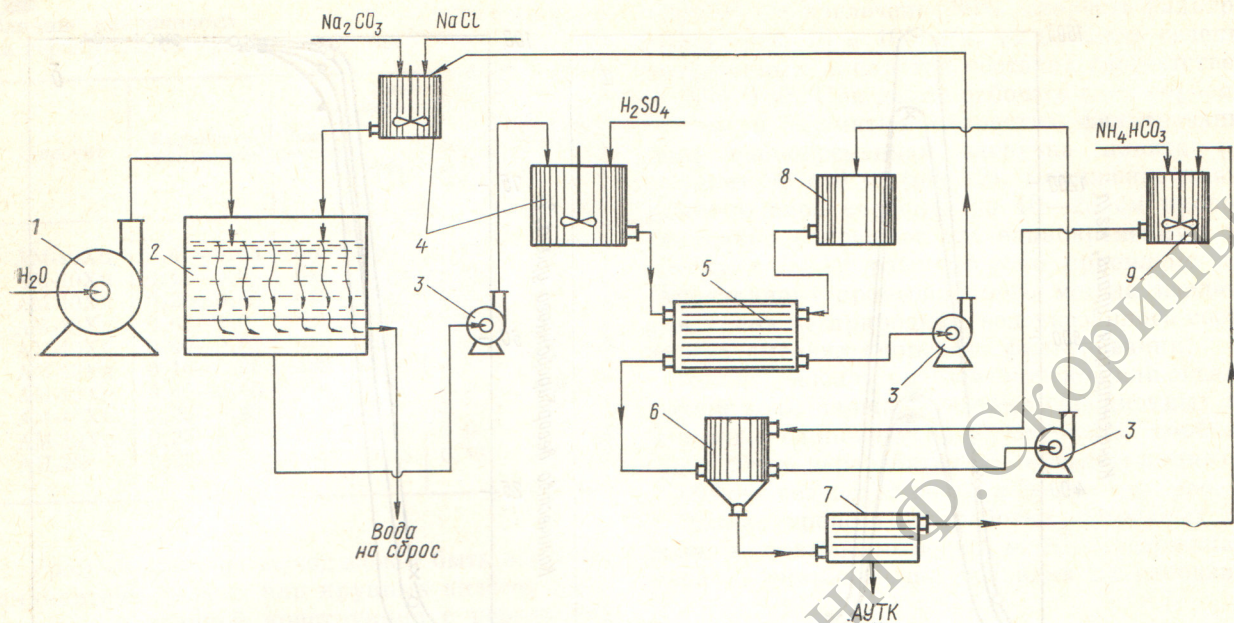
Для устранения недостатков динамического метода исследовались варианты извлечения урана без перекачивания или любого другого метода перемещения огромных масс обрабатываемой воды. Разработано и изучено несколько вариантов извлечения урана из природных вод непосредственно на акватории с применением зеренных поглотителей и других ионообменных материалов.

Обнадеживающие результаты сорбции урана на акватории были получены в аппаратах оригинальной конструкции, загруженных анионитом АМ-10Хп с крупностью гранул 0,40—0,63 и 0,63—1,0 мм. При контакте в течение 10 и 13 ч анионит с крупностью гранул

0,40—0,63 мм насыщается ураном до 1,33 и 1,71 мг/г. Если использовать анионит более крупного класса, то его емкость составит 1,22 и 1,65 мг/г при продолжительности насыщения 10 и 18 ч.

Насыщенный после сорбции урана из природной воды анионит АМ-10Хп регенерируется содово-хлоридными растворами. В зависимости от крупности гранул сорбента, его емкости и скорости фильтрования растворов десорбция урана проходит в течение 2—4 ч при выходе товарной фракции 0,8—1,0 и полном количестве элюатов 4—5 объемов на объем сорбента. Концентрация урана в товарных фракциях элюатов составляет 600—1600 мг/л (рис. 3). Таким образом, происходит концентрирование урана на анионите или в элюатах в 10—27 тыс. раз.

Один из вариантов схемы сорбционного извлечения урана из природных вод представлен на рис. 4. Вода самотеком или насосом подается в аппарат с сорбентом, где из нее поглощается уран. После насыщения сорбент обезвоживается и регенерируется в том же или специальном аппарате содово-хлоридными растворами. Из элюатов (после подокисления) уран экстрагируется, из реактратов получают кристаллы



Р и с. 4. Схема сорбционного извлечения урана из природных вод:

1 — насос для перекачки воды; 2 — аппарат для сорбции урана из природных вод; 3 — насосы; 4 — контактные чаны; 5 — экстрактор; 6, 7 — аппараты для реакстрации и для обезвоживания кристаллов; 8 — емкость для органической фазы; 9 — реактор для приготовления реактрангента

аммонийуранилтрикарбоната (АУТК), маточные растворы доукрепляются и снова используются на стадии регенерации насыщенного монита.

Итак, применение методов, исключающих перекачивание или другой вид принудительного перемещения воды, не только открывает большие возможности для эффективной переработки природных вод с повышенным содержанием урана, но и создает реальные предпосылки для решения проблемы добычи урана из морской и океанической воды. Эффективное извлечение урана из морской или океанической воды в промышленных масштабах может быть осуществлено на ионообменных материалах с высокими кинетическими характеристиками. Для интенсификации массообмена используются естественные течения воды или энергия приливов. Перспективными материалами являются

ионообменные волокна и ионообменные ткани. Наряду с ними для природных вод с повышенным содержанием урана могут использоваться и зерновые сорбенты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davies R. e.a. «Nature», 1964, v. 203, p. 1110.
2. «Атомная техника за рубежом», 1975, № 6, с. 44 (Великобритания).
3. «Atoms in Japan», 1975, v. 19, N 1, p. 39.
4. Патент Японии № 11286, кл. C22B 61/04, C22B 7/00, ВОIα 15/00.
5. Касьянов А. В., Безбородов А. А. «Радиохимия», 1975, т. 17, вып. 4, с. 477.
6. Ласкорин Б. Н., Метальников С. С., Терентьев А. С. II Женевск. конф., 1958. Докл. СССР № 2063.
7. Новиков П. Д., Крылов О. Т. В кн.: Теория и практика сорбционных процессов. Вып. 8. Воронеж, изд. Воронежск. гос. ун-та, 1973, с. 144.
8. Рябинин А. И., Лазарева Е. А., Дорошенко А. Г. «Радиохимия», 1973, т. 15, № 3, с. 437.