

# Химическая технология ядерного топлива

## Тема 10. ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА ИЗ ПУЛЬП И РАСТВОРОВ. СОРБЦИЯ

***Амелина Галина Николаевна***

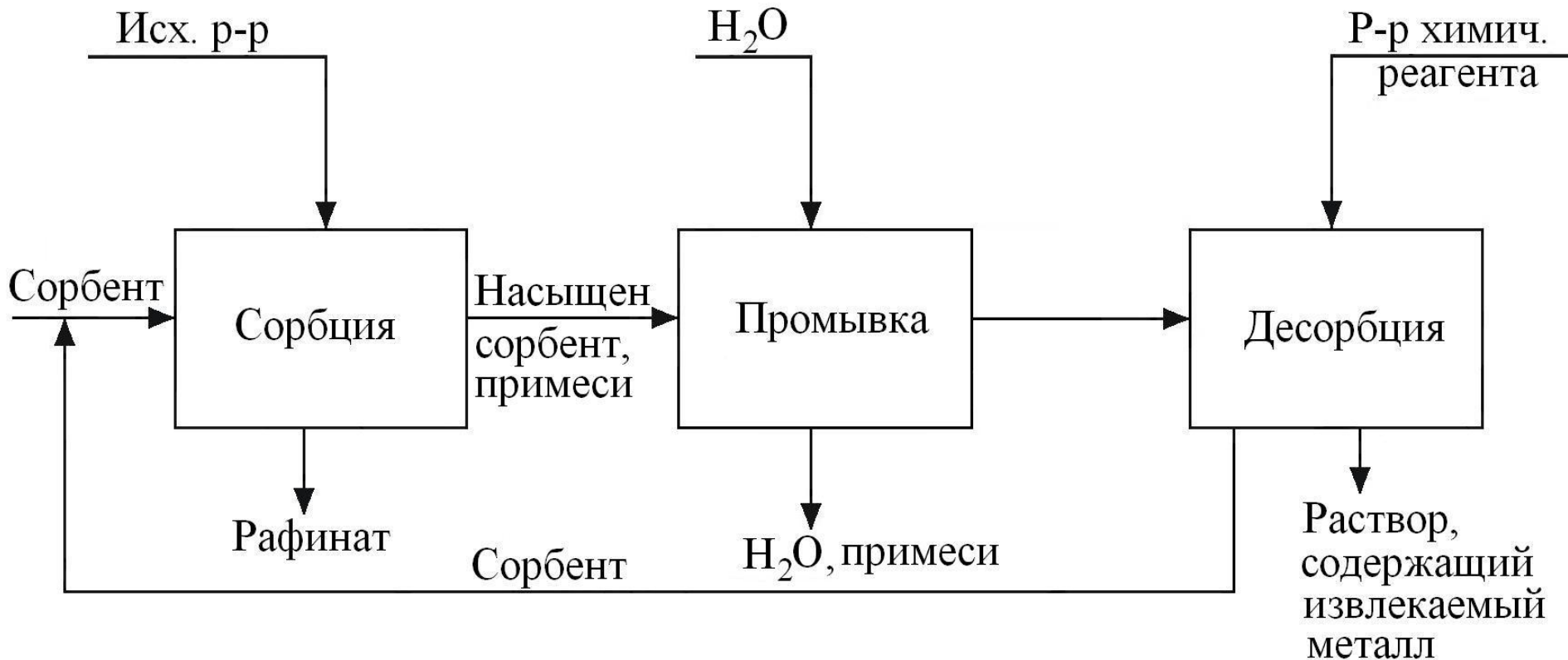
*доцент ОЯТЦ ИЯТШ*

*334-10 к.*

# СОРБЦИЯ

**Сорбция** – это поглощение растворённых веществ твёрдыми материалами (сорбентами).

## Общая схема сорбционного концентрирования



# СОРБЦИЯ

## Требования к сорбентам:

- должны быть максимально селективными (избирательными) по отношению к извлекаемому металлу;
- обладать высокой химической стойкостью к действию растворов солей, кислот, оснований как при обычной, так и при повышенной температурах;
- должны легко регенерироваться.

# СОРБЦИЯ

**Ионообменные смолы** – сферические частицы различного зернения. Их каркас – матрица – состоит из неправильной высокополимерной пространственной сетки углеводородных цепей. В матрице закреплены группы, несущие заряд – фиксированные ионы.

## ***Смола марки КУ***

(катионит универсальный)

матрица – несколько бензольных колец, соединённых метиленовыми мостиками,

***функциональная группа***

***$-SO_3H$*** , в которой

***$SO_3^-$***  – фиксированный ион,

***$H^+$***  – противоион.



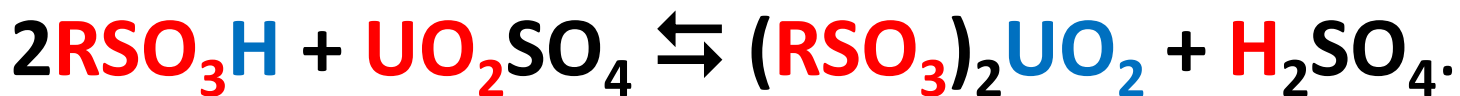
# СОРБЦИЯ

Механизм обмена ионов А и В между раствором и ионитом:



где  $Z_A$  и  $Z_B$  – заряд ионов.

Сорбционное извлечение урана в виде катиона уранила из сернокислого раствора смолой КУ:



$R$  – матрица смолы.

# СОРБЦИЯ

На СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ ИОНООБМЕННОГО ПРОЦЕССА  
ВЛИЯЮТ:

- ***Заряд ионов***
- ***Размер ионов*** (в гидратированном состоянии).
- ***Ситовый эффект*** (для ионитов с жесткой кристаллической структурой (напр., для цеолитов), а также для сильносшитых смол)
- ***Специфическое взаимодействие в ионите***
- ***Ассоциация и комплексообразование в растворах***
- ***Температура***
- ***Давление.***

# СОРБЦИЯ

**Коэффициент распределения** – отношение равновесных концентраций распределяемого иона в ионите и растворе:

$$\alpha_B = \frac{\bar{C}_B}{C_B} \quad \text{или} \quad \alpha_B = \frac{\bar{n}_B}{n_B}$$

**Коэффициент разделения  $T_A^B$**  – частное от деления отношений количеств разделяемых ионов в ионите и в растворе:

$$T_A^B = \frac{\bar{n}_B / \bar{n}_A}{n_B / n_A} = \frac{\bar{n}_B / n_B}{\bar{n}_A / n_A} = \frac{\alpha_B}{\alpha_A}$$

В зависимости от состава функциональной группы все смолы делятся на: **катиониты и аниониты**.

### Катиониты:

- КУ (функциональная группа  $-SO_3H$ )
- СГ-1 (функциональная группа  $-COOH$ ) и др.

### Аниониты:

В смолах-анионитах функциональными группами могут быть  $-NH_2$ ,  $=NH$ ,  $\equiv N$ ,  $\equiv N^+$  и др.

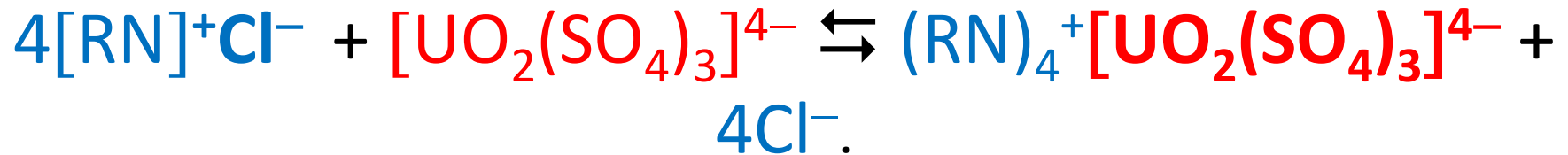
Аниониты с функциональной группой  $\equiv N^+$  относятся к сильноосновным анионообменным смолам с четвертичными аммониевыми основаниями.

**Общая химическая формула четвертичного аммониевого основания** имеет вид  $[RN]^+X^-$ , где R – матрица смолы, X – обменный анион:  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$  и др.



# СОРБЦИЯ

Механизм сорбционного извлечения урана из сильноокислых растворов анионитом в хлоридной форме:



## Ионообменная ёмкость:

- полная
- динамическая
- рабочая

мг-экв./г, г-экв./кг

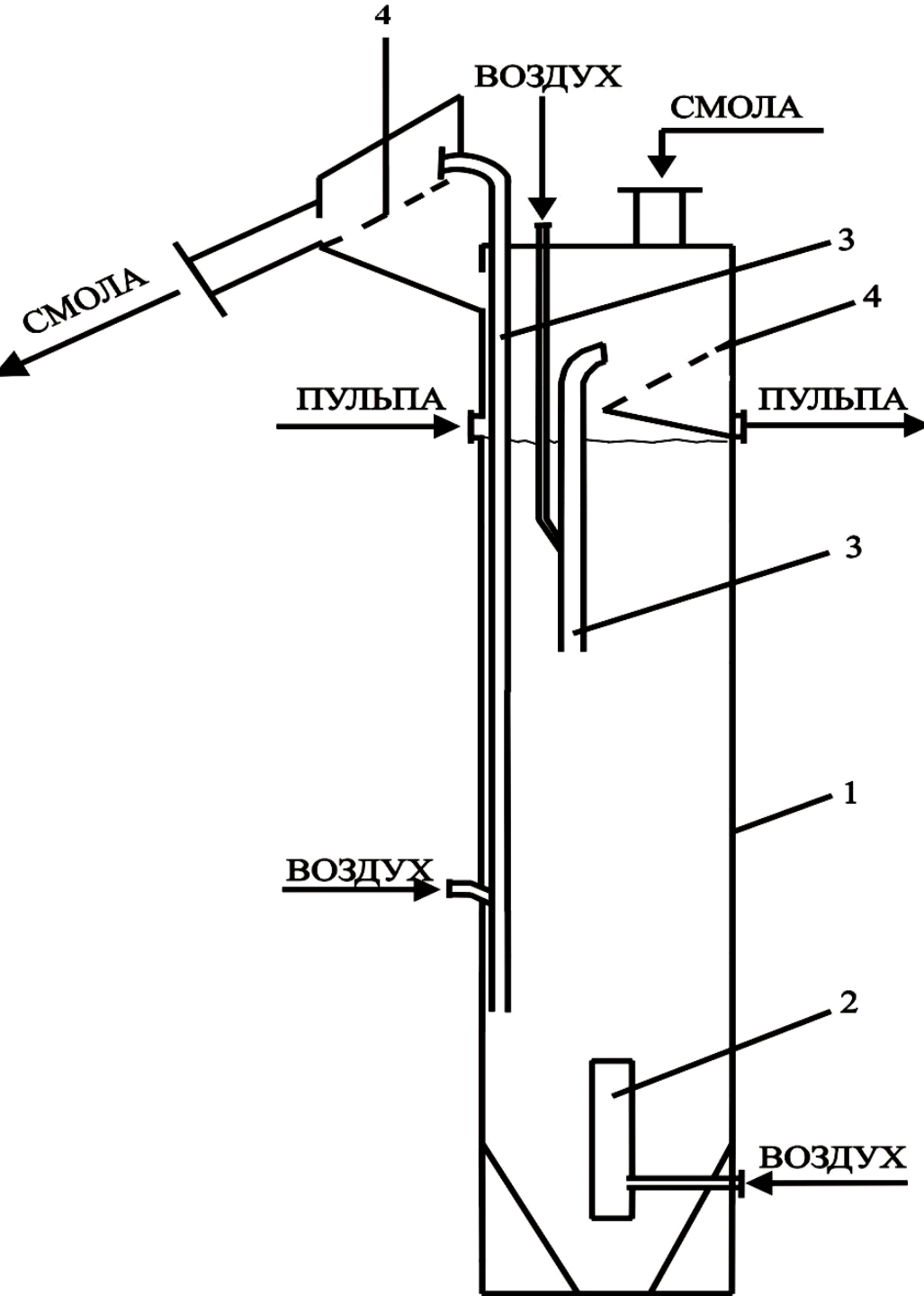
# СОРБЦИЯ

Десорбция = ЭЛЮИРОВАНИЕ

Содержание металла в элюате в 100 и более раз выше, чем в исх. р-ре:

- в ПР — 0,5-2 гУ/л
- в элюате — 60-70 гУ/л

# СОРБЦИЯ



*Схема пачука ионообменной сорбции:*

*1 – корпус;*

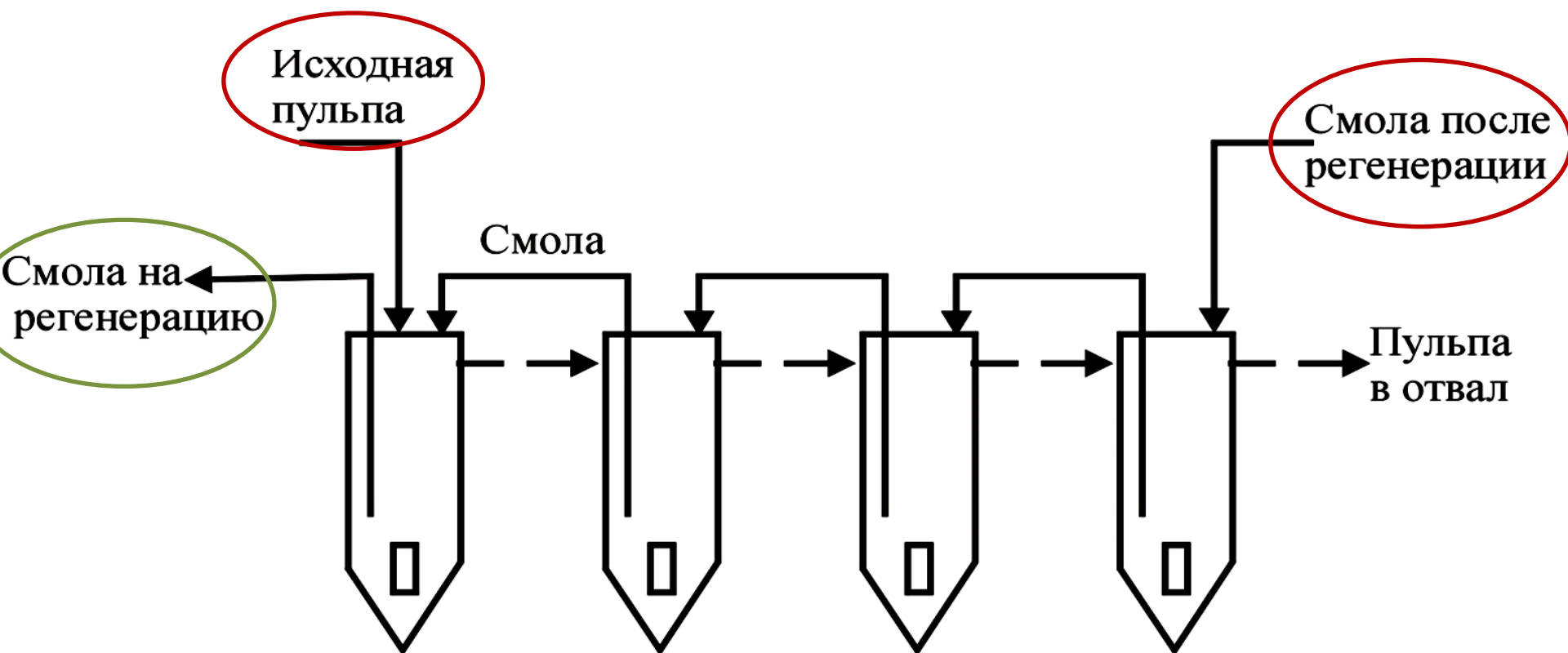
*2 – аэролифт для перемешивания;*

*3 – аэролифт для транспортировки пульпы и смолы;*

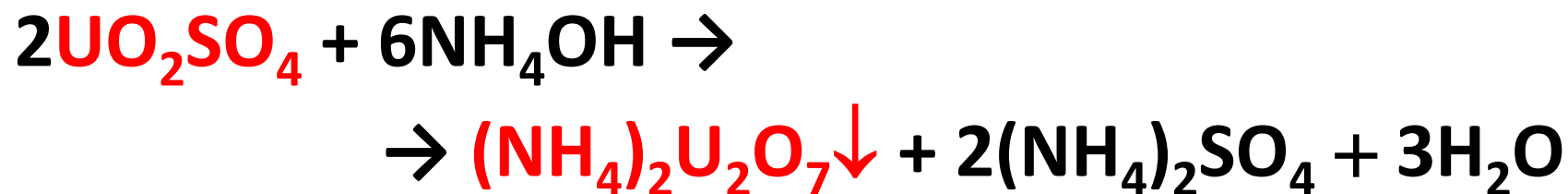
*4 – разделительная сетка*

# СОРБЦИЯ

## Схема каскада ионообменных пачуков



Осаждение урана из элюата:

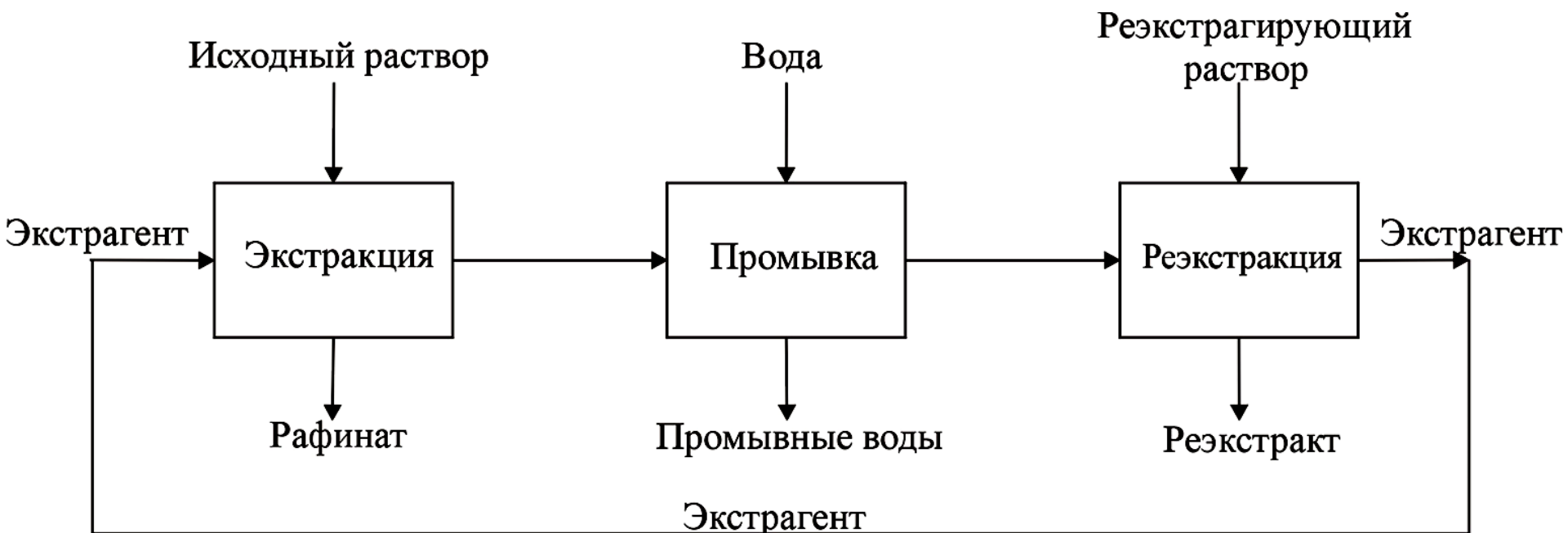


Содержание урана в концентрате: 35–65 % масс.

# ЭКСТРАКЦИЯ

**Экстракция** – это процесс разделения смеси жидких веществ с помощью избирательных растворителей (экстрагентов).

*Общая схема экстракционного концентрирования металлов*



## **Требования к экстрагентам**

- **Селективность** или избирательность по отношению к извлекаемому металлу.
- **Нерастворимость в воде** и воды в нём.
- **Устойчивость к действию химических реагентов.**
- Иметь **плотность** меньшую, чем плотность воды, и сравнительно **небольшую вязкость**. (В промышленной практике экстрагент разбавляют каким-либо разбавителем, например, керосином, гексоном, имеющим плотность много меньше, чем у воды.)
- В процессе рекстракции должен хорошо **регенерироваться**, очищаться от примесей.
- Д. б. **нелетучим, нетоксичным, невоспламенимым.**
- Д. б. сравнительно **дешёвым.**

## Коэффициент распределения

$$D = \frac{C_{орг.}}{C_{водн.}} .$$

Экстракция считается эффективной, когда  $D > 1$

### **D** зависит от:

- природы экстрагента
- состава водной и органической фаз
- концентрации извлекаемого в-ва в водном р-ре
- температуры и др.



## Коэффициент извлечения

$$\mu = \frac{G_{орг.}}{G_{водн.}} = \frac{C_{орг.} \cdot V_{орг.}}{C_{водн.} \cdot V_{водн.}} = mD$$

$m = V_{орг.} : V_{водн.}$  – отношение объёмов фаз орг. и водной.

При экстракции  $m > 1$ ,  
при реэкстракции  $m < 1$ .

## *Коэффициент разделения $\beta$*

$$\beta = D_1 / D_2$$

$D_1 > D_2$ , т. е. чем больше разница в коэффициентах распределения, тем выше коэффициент разделения

# Виды экстрагентов

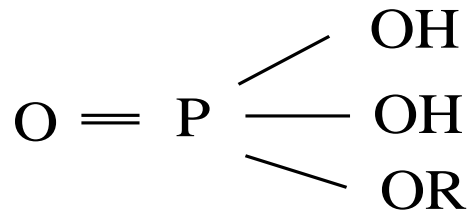
(в зависимости от механизма экстракционного взаимодействия)

1. **Кислые алкилфосфаты** – образуют с катионом уранила ( $UO_2^{2+}$ ) устойчивые комплексные соединения.

Пригодны для экстракции урана из сернокислых и фосфорнокислых растворов.

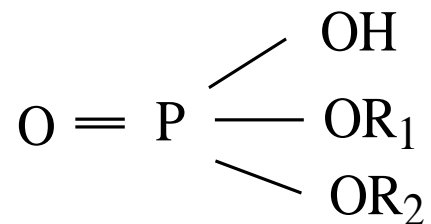
**Кислые алкилфосфаты** – органические производные ортофосфорной и пиррофосфорной кислот

• **Моноалкилфосфаты**  $RH_2PO_4$



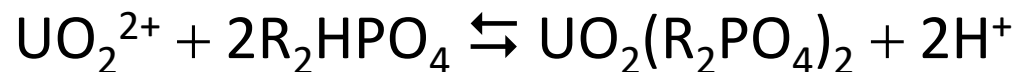
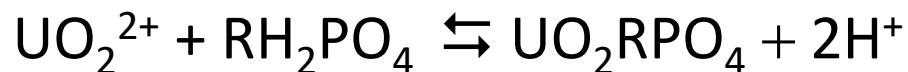
Додецилфосфорная кислота (ДДФК)

- Диалкилфосфаты  $R_2HPO_4$



Ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота (ЭГФК)

**Механизм экстракции:**



*Основной недостаток кислых алкилфосфатов – сравнительно малая селективность*

**2. Органические амины** – механизм экстракции урана напоминает механизм анионообменной сорбции.

Применяются для извлечения урана из сернокислых и солянокислых растворов.

**Органические амины** – продукты замещения водорода в аммиак  $\text{NH}_3$  углеводородными радикалами  $R_1, R_2, R_3$  (м. б. одинаковыми или различными):

- $R_1\text{NH}_2$  – первичные амины,
- $R_1R_2\text{NH}$  – вторичные амины,
- $R_1R_2R_3\text{N}$  – третичные амины:

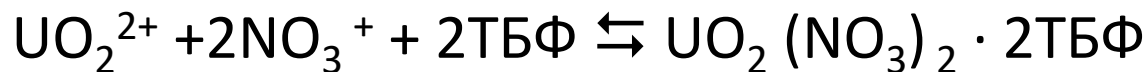
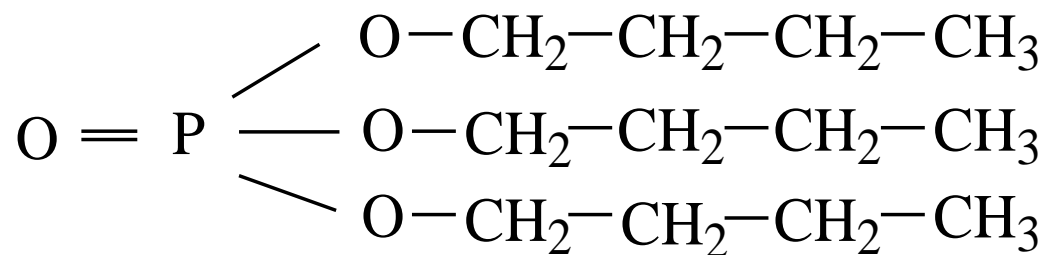
три-н-октиламин  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$  – TOA) и

три-н-дециламин  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9]_3\text{N}$  – TDA.

**3. Кислородосодержащие растворители** (спирты, эфиры, нейтральные фосфорорганические соединения) – образуют с молекулами извлекаемого вещества сольваты, кот. хорошо растворяются в избытке растворителя.

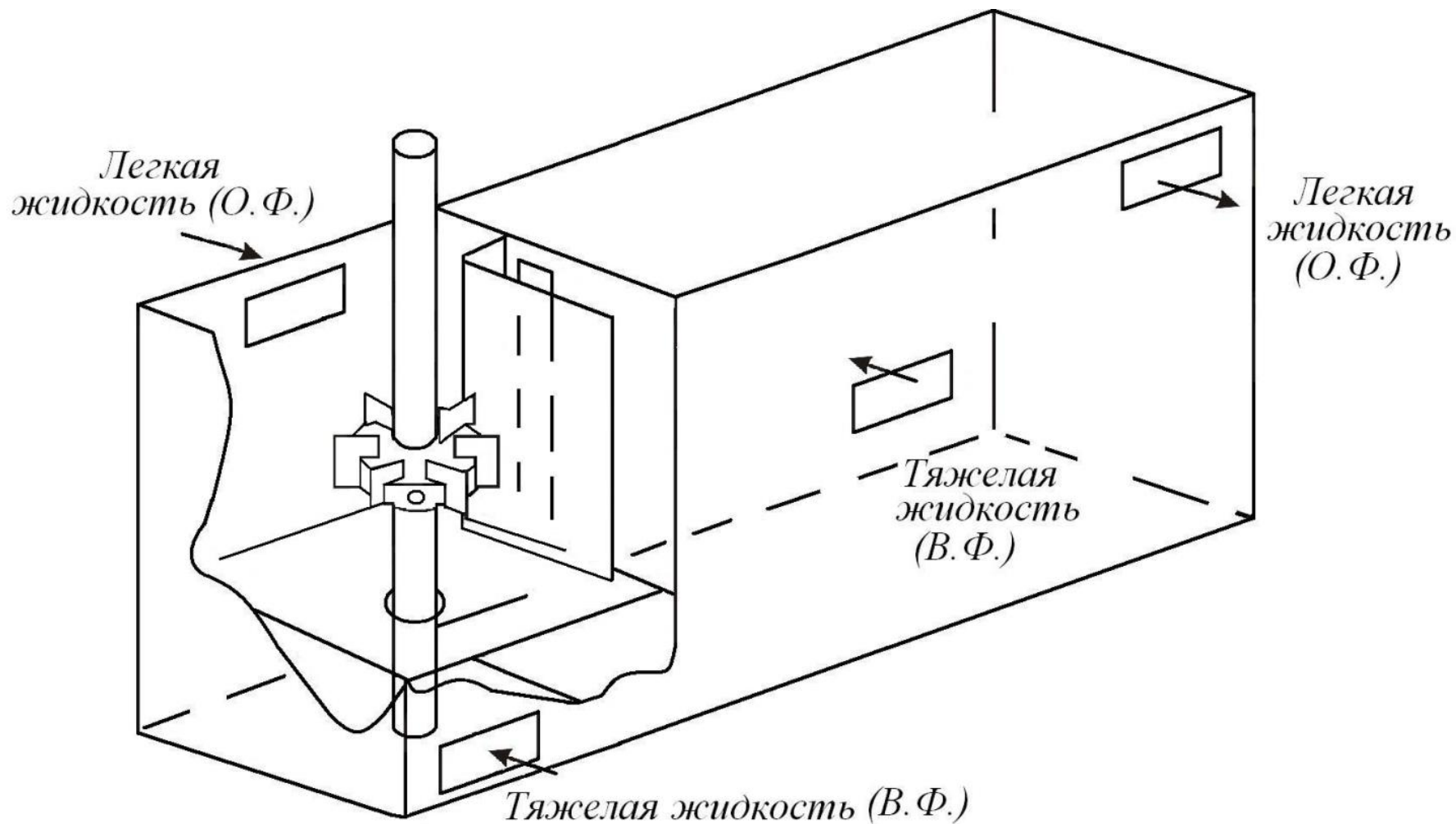
Чаще всего применяются при экстракционном аффинаже из азотнокислых растворов.

**Трибутилфосфат (ТБФ)**  $(C_4H_9O)_3PO$



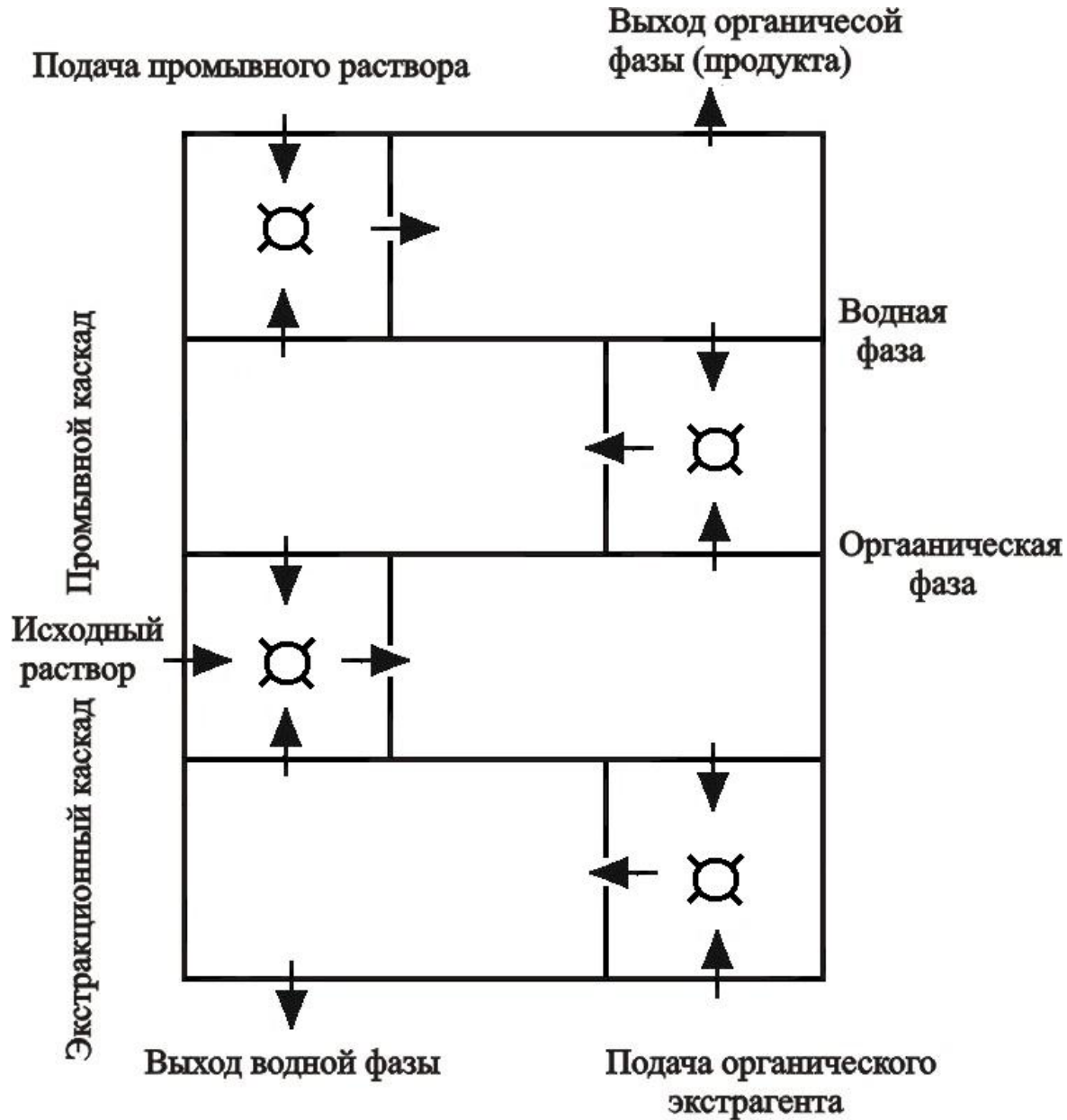
# Аппаратурное оформление процесса экстракции

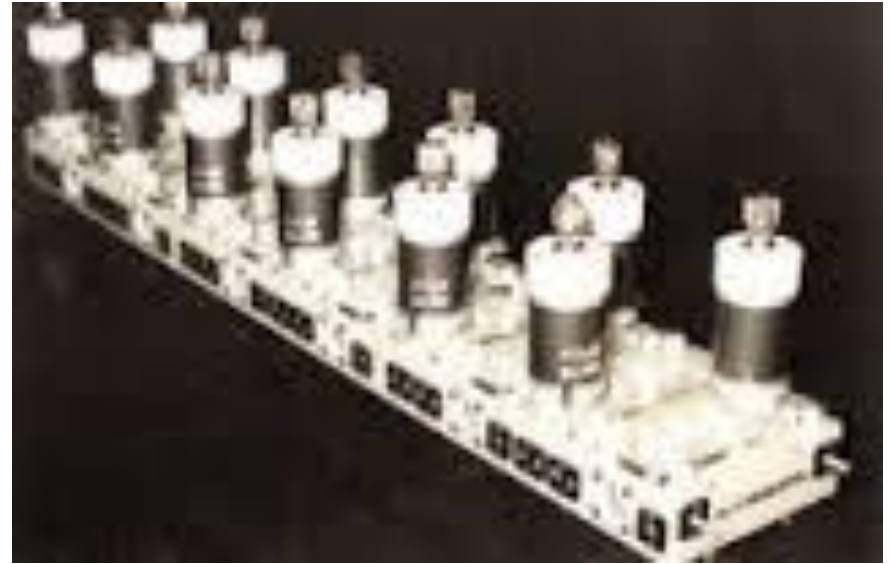
# Схема ячейки смесительно-отстойного экстрактора ящичного типа

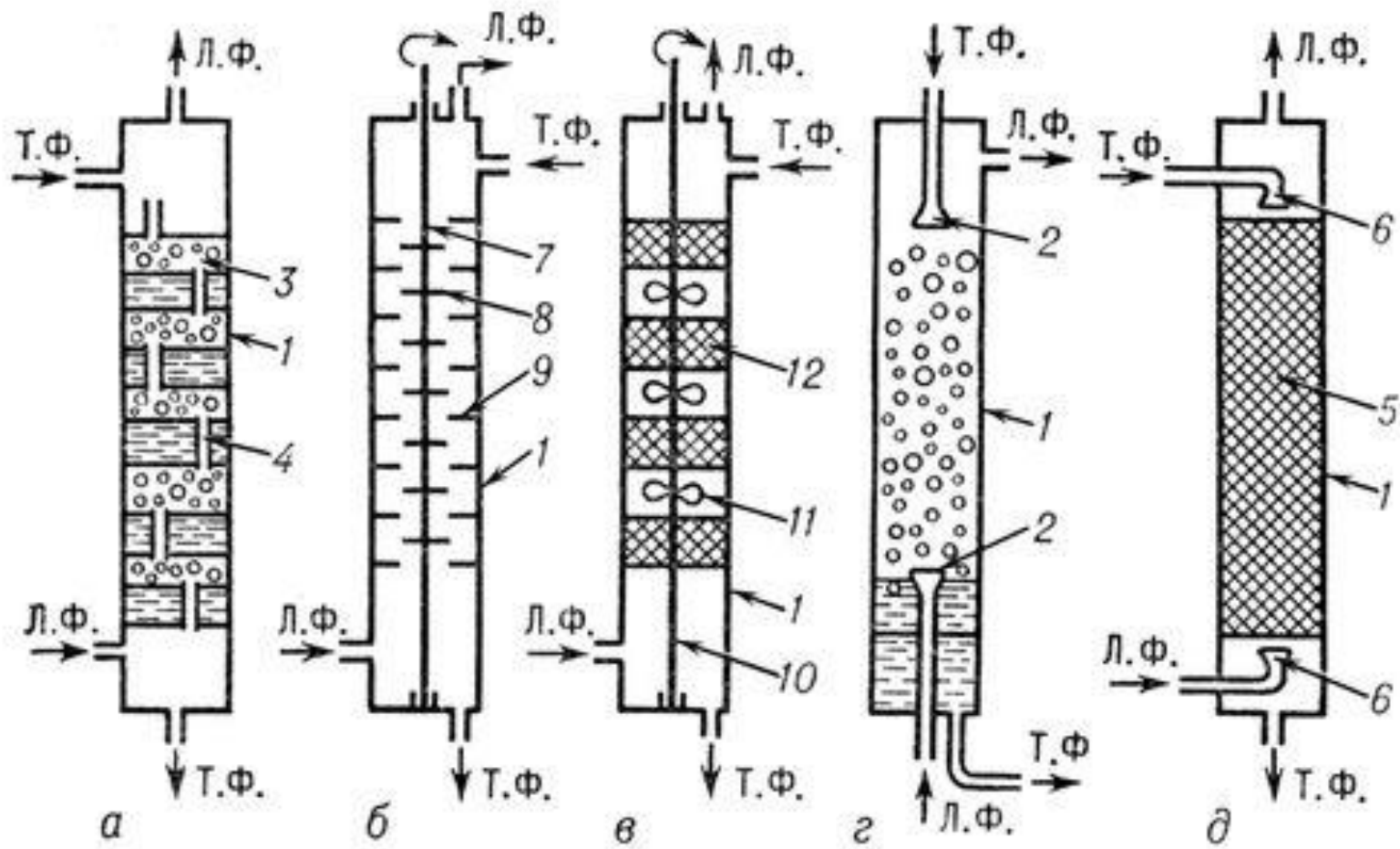




# Схема каскада экстракторов ящичного типа







### Схемы экстракционных колонн:

а — колонна с ситчатыми тарелками;

б — роторно-дисковый экстрактор;

в — колонна с чередующимися смесительными и отстойными насадочными секциями;

г — распылительная колонна; д — насадочная колонна;

1 — колонна; 2, 6 — распылители; 3 — ситчатая тарелка; 4 — переливные трубы;  
5, 12 — насадки; 7, 10 — валы; 8 — плоский ротор; 9 — кольцевые перегородки; 11 — мешалки

## Экстракторы смесители-отстойники

