

Химическая технология ядерного топлива

Тема 10. ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА ИЗ ПУЛЬП И РАСТВОРОВ. СОРБЦИЯ

Амелина Галина Николаевна

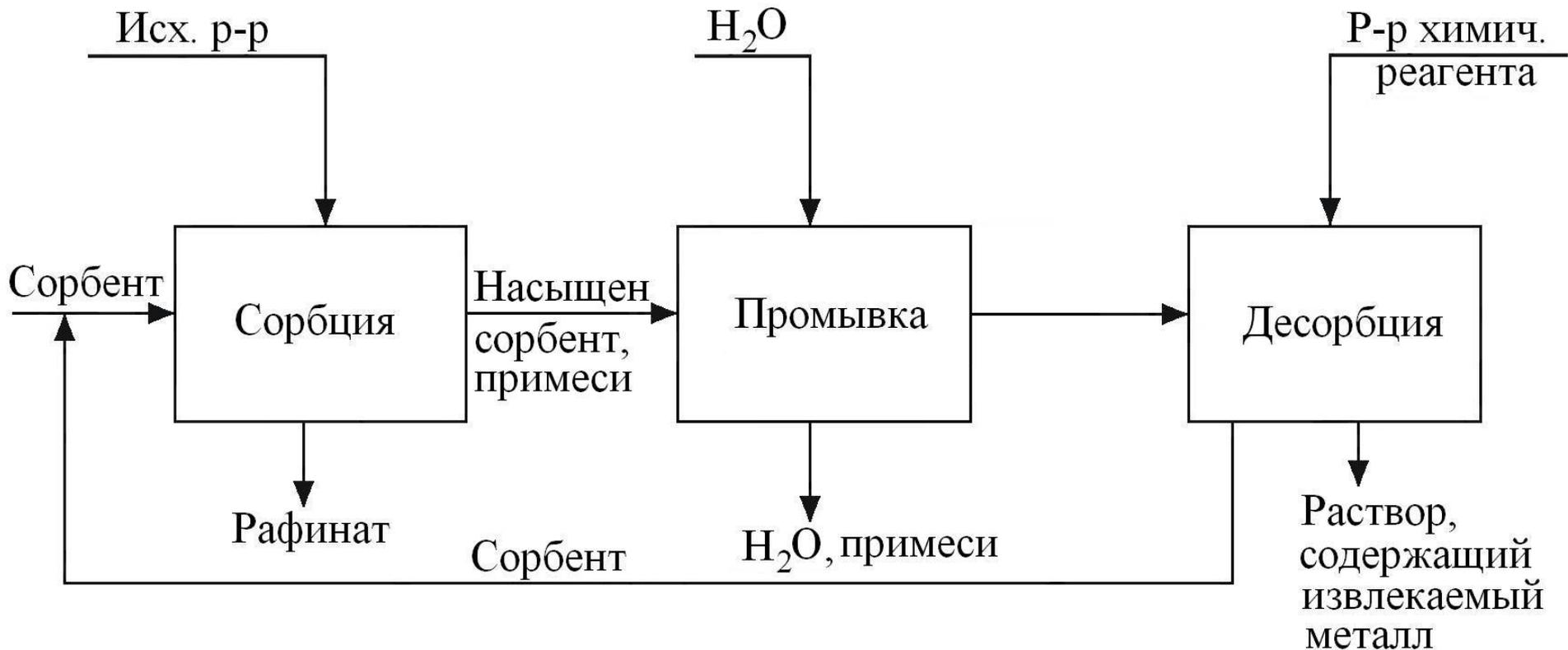
доцент ОЯТЦ ИЯТШ

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.



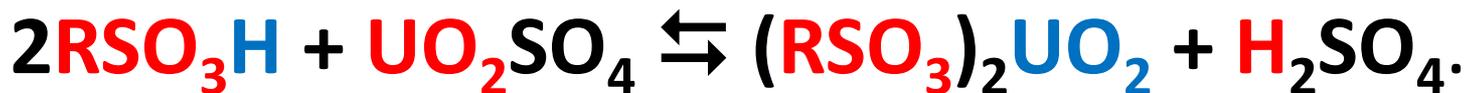
СОРБЦИЯ

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:

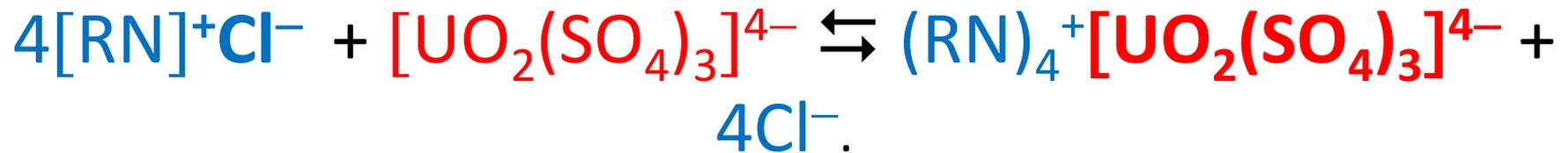
В смолах-анионитах функциональными группами могут быть $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$, $\equiv N^+$ и др.

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

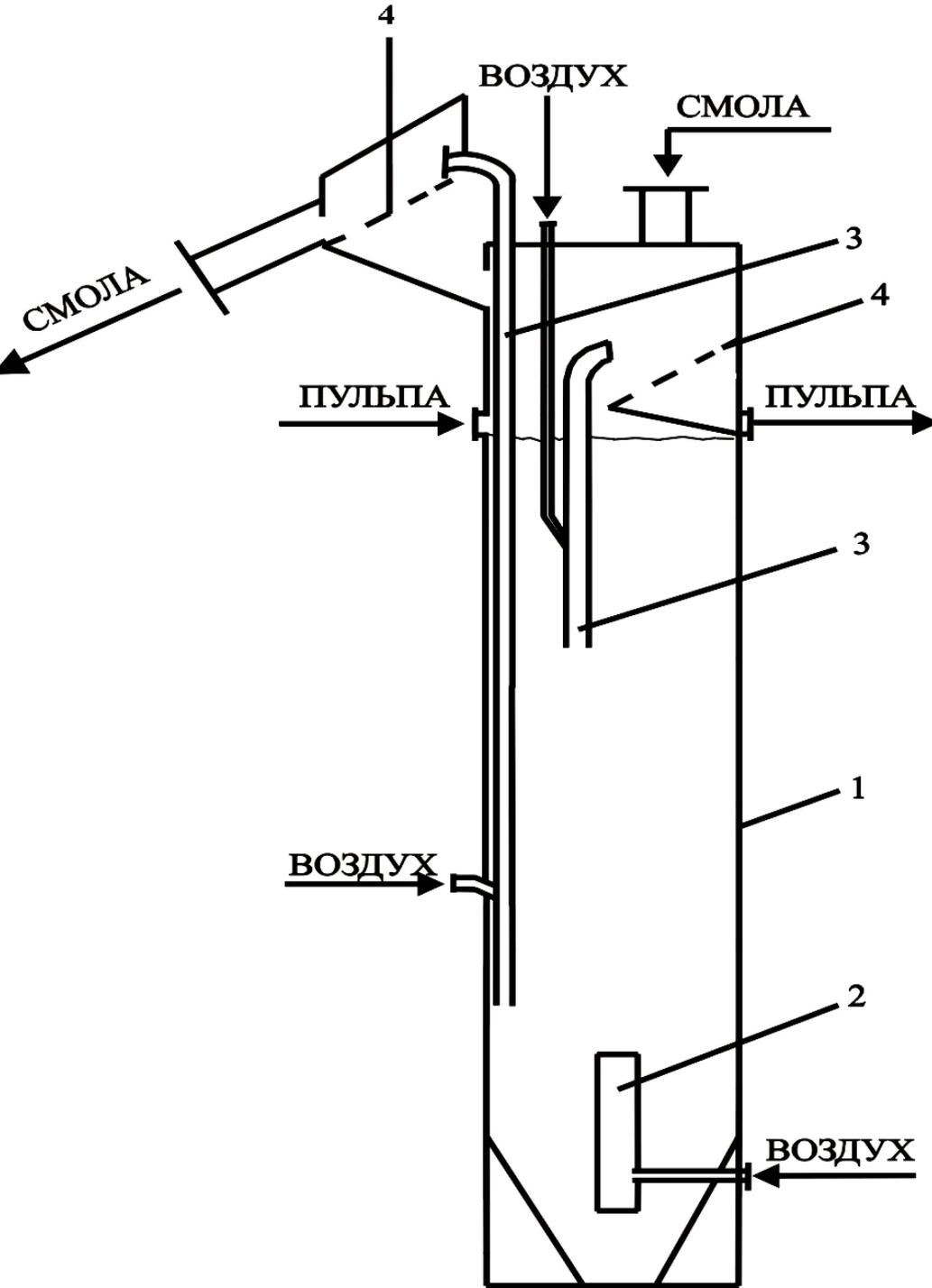


Схема пачука ионообменной сорбции:

1 – корпус;

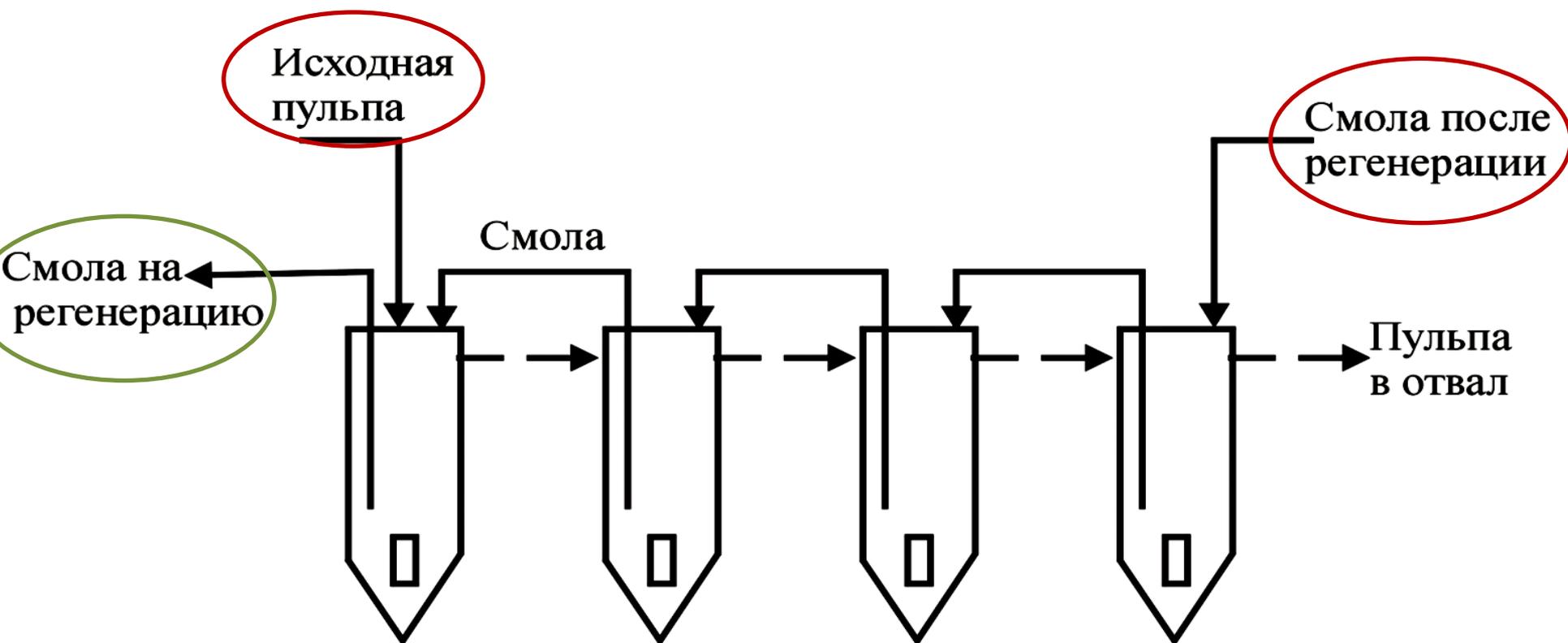
2 – аэролифт для перемешивания;

3 – аэролифт для транспортировки пульпы и смолы;

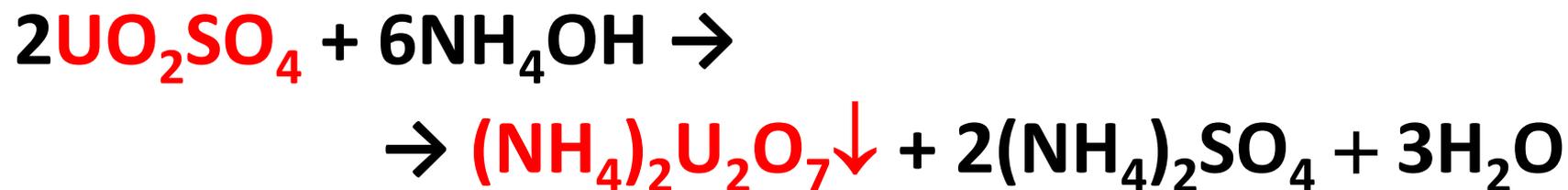
4 – разделительная сетка

СОРБЦИЯ

Схема каскада ионообменных пачуков



Осаждение урана из элюата:

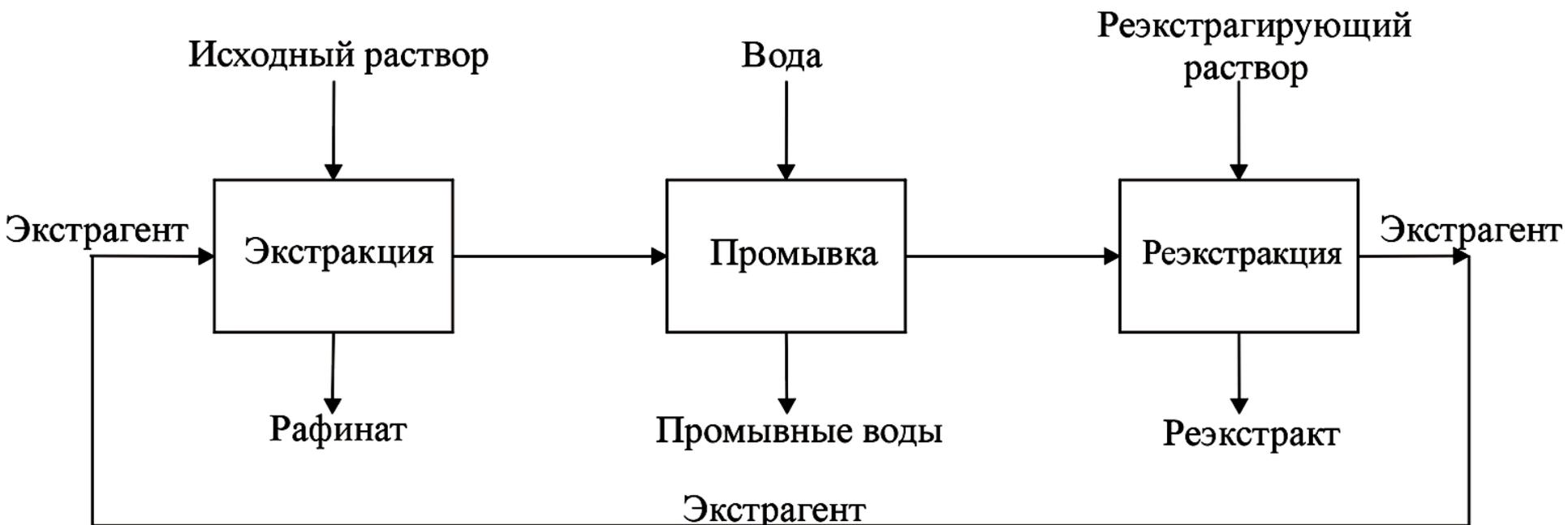


Содержание урана в концентрате: 35–65 % масс.

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 β

$$\beta = D_1 / D_2$$

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

Виды экстрагентов

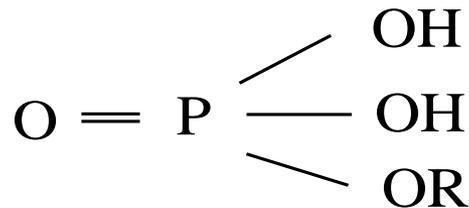
(в зависимости от механизма экстракционного взаимодействия)

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

Пригодны для экстракции урана из сернокислых и фосфорнокислых растворов.

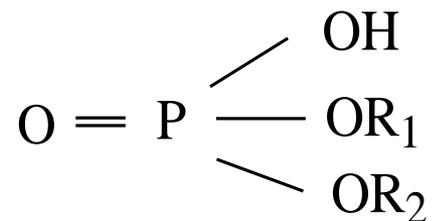
Кислые алкилфосфаты – органические производные ортофосфорной и пиррофосфорной кислот

• **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 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:

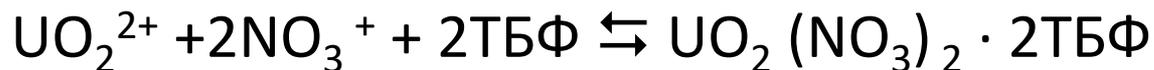
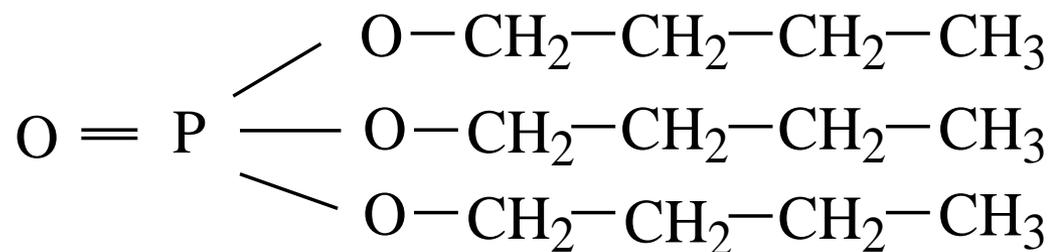
три-н-октиламин $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$ – TOA) и

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

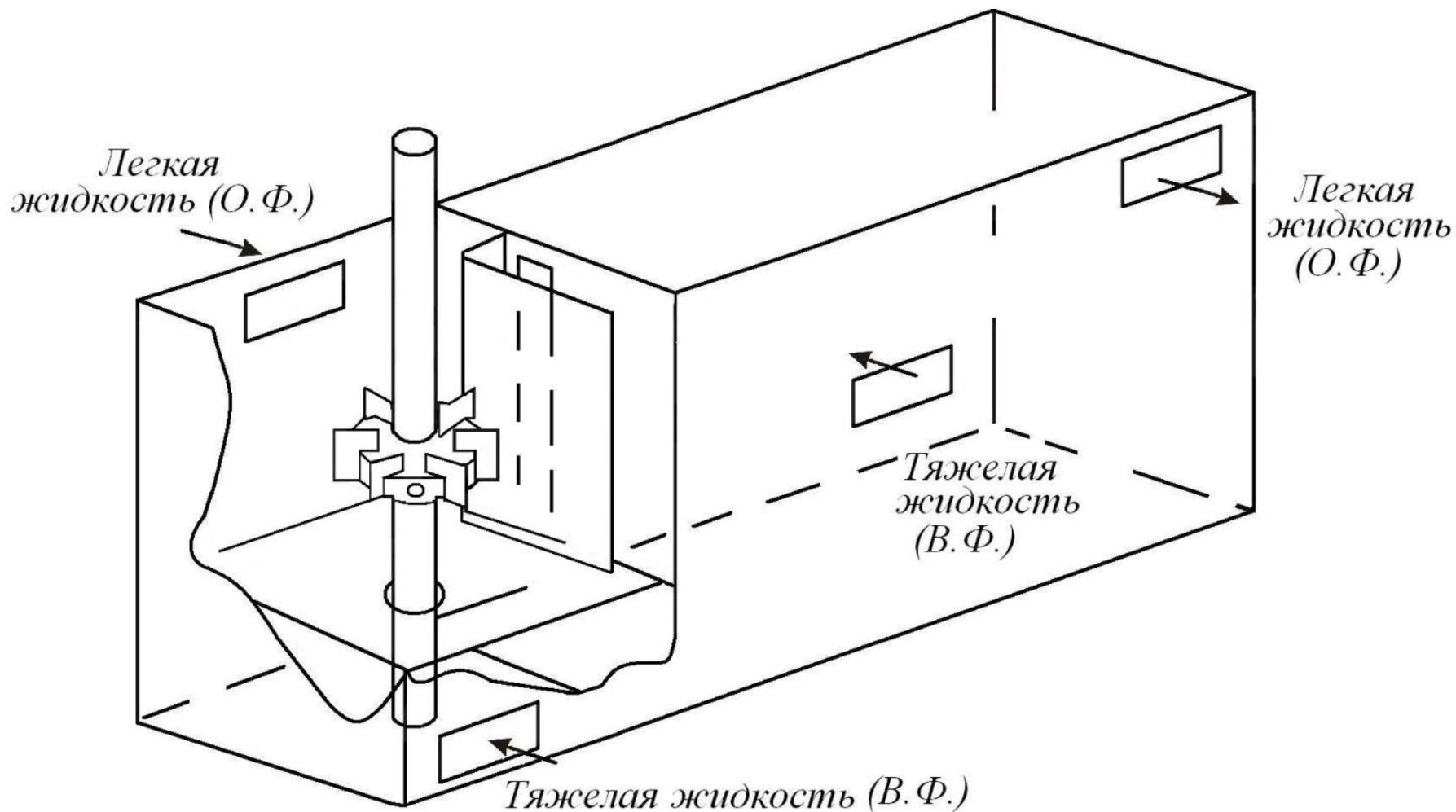
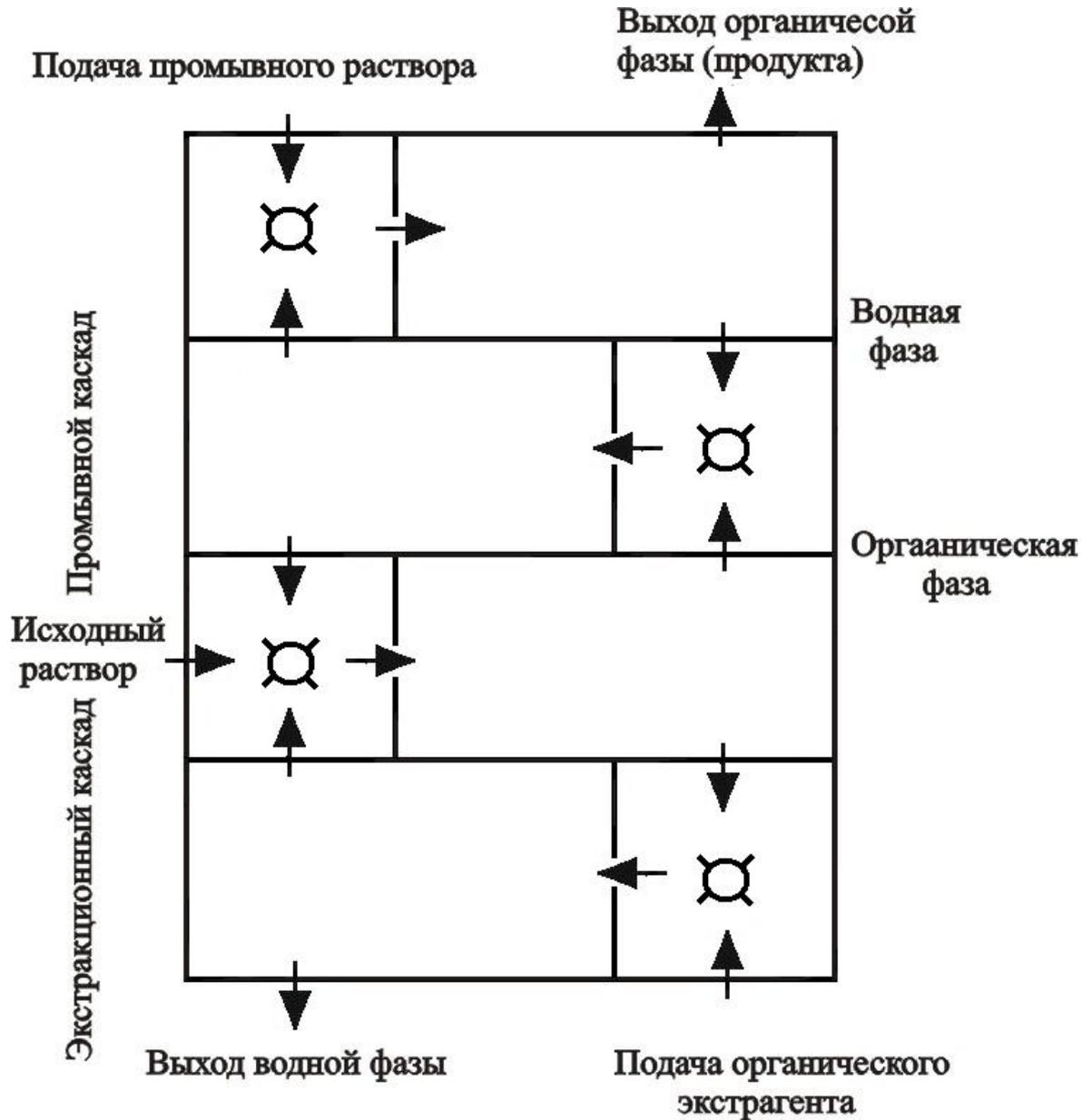
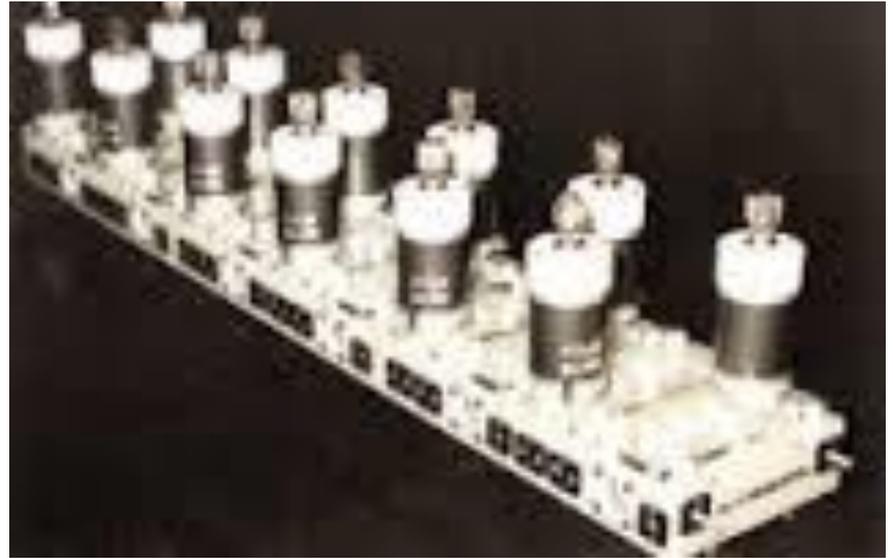
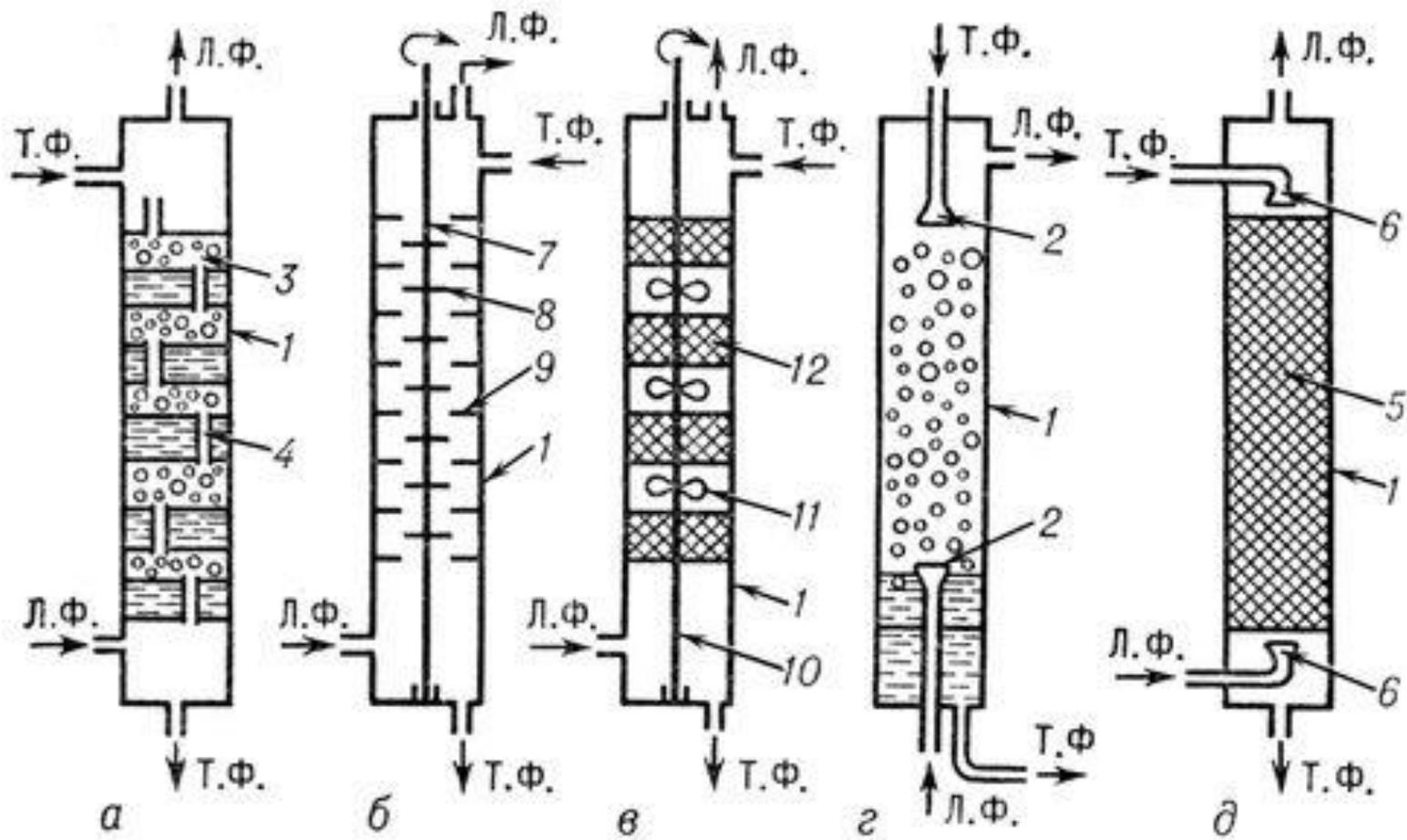


Схема каскада экстракторов ящичного типа







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

