

УДК 53.092; 538.93; 542.61

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ CO₂ ЭКСТРАКЦИИ УРАНА ИЗ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ**Б.В. Борц¹⁾, Ю.Г. Казаринов^{1,2)}, С.А. Сиренко¹⁾, С.Ф. Скоромная¹⁾, В.И. Ткаченко^{1,2)}**¹⁾ *ННЦ "Харьковский физико-технический институт"**г. Харьков, ул. Академическая, 1, Украина*²⁾ *Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина**г. Харьков, пл. Свободы, 4, Украина**E-mail: tkachenko@kipt.kharkov.ua*

Received 16 April 2012, accepted 15 May 2012

Приведены экспериментальные данные по исследованию влияния воды на эффективность сверхкритической флюидной экстракции углекислым газом (СФЭ-CO₂) комплексов урана из природных минералов при давлениях углекислого газа до 20,0 МПа и температурах до 45°C. Экспериментально показано, что зависимость эффективности экстракции от количества воды имеет пиковый характер, т.е. при определенных давлении и температуре эффективность экстракции максимальна. Определены условия, при которых достигается максимальная эффективность СФЭ-CO₂ комплексов урана. Предложена двухуровневая модель для описания СФЭ - CO₂ экстракции воды. Модель имеет хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментальными данными. Предложена двойная двухуровневая модель для описания СФЭ - CO₂ экстракции комплекса урана в присутствии воды. С использованием двойной модели аналитически описано наблюдаемое в эксперименте уменьшение эффективности экстракции комплекса урана с увеличением количества свободной воды. В рамках двойной модели подтверждено, что максимальная эффективность экстракции достигается для количества воды, полностью связанной комплексом урана, и соответствующего ее пределу растворимости в сверхкритическом CO₂. Предложенные модели позволили оценить величины вероятностей индуцированных переходов в двухуровневых системах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сверхкритический углекислый газ, сверхкритическая экстракция, уран, вода, трибутилфосфат, двухуровневая система

AN EFFECT OF WATER ON THE URANIUM SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION EFFECTIVENESS FROM NATURAL MINERALS**B.V. Borts¹⁾, Y.G. Kazarinov^{1,2)}, S.A. Sirenko¹⁾, S.F. Skoromnaya¹⁾, V.I. Tkachenko^{1,2)}**¹⁾ *National Science Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology"**1, Akademicheskaya St., Kharkov, Ukraine*²⁾ *V.N. Karazin Kharkiv National University**4, Svobody Sq., Kharkov, Ukraine*

Experimental data on investigation of water effect on efficiency of supercritical fluid extraction by carbon dioxide (SFE-CO₂) of uranium complexes from nature minerals at carbon dioxide pressure to 20.0 MPa and temperature to 45°C are presented. It is shown that dependence of extraction efficiency on water quantity has the peak pattern, that is, under specific pressure and temperature the efficiency of extraction is maximal. Conditions under which the maximal efficiency of SFE-CO₂ complexes of uranium is attained are determined. Two level model for description of SFE-CO₂ extraction of water is proposed. The proposed model corresponds well with experimental data. Double two level model for description of SFE-CO₂ extraction of uranium complex in the presence of water is proposed. The experimentally observed decrease of uranium complex extraction efficiency with the increase of free water quantity is described analytically by the use of double model. It is confirmed in the frame of double model that the maximum efficiency of extraction is attained for water quantity completely bounded by uranium complex and corresponding to its limit of solubility in supercritical CO₂. The proposed models allowed evaluate the values of probability of induced transitions in two-level systems.

KEYWORDS: supercritical carbon dioxide, supercritical extraction, uranium, water, tributyl phosphate, two-level system

ВПЛИВ ВОДИ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ НАДКРИТИЧНОЇ CO₂ ЕКСТРАКЦІЇ УРАНУ ІЗ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ**Б.В. Борц¹⁾, Ю.Г. Казарінов^{1,2)}, С.А. Сиренко¹⁾, С.Ф. Скоромна¹⁾, В.І. Ткаченко^{1,2)}**¹⁾ *ННЦ "Харківський фізико-технічний інститут"**м. Харків, вул. Академічна, 1, Україна*²⁾ *Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна**м. Харків, м. Свободи, 4, Україна*

Наведено експериментальні дані щодо дослідження впливу води на ефективність надкритичної флюїдної екстракції вуглекислим газом (НФЕ-CO₂) комплексів урану із природних мінералів при тисках вуглекислого газу до 20,0 МПа й температурах до 45°C. Експериментально показано, що залежність ефективності екстракції від кількості води має піковий характер, тобто при певних тиску й температурі ефективність екстракції максимальна. Визначено умови, при яких досягається максимальна ефективність НФЕ-CO₂ комплексів урану. Запропоновано дворівневу модель для опису НФЕ-CO₂ екстракції води. Модель має гарну якісну й кількісну відповідність із експериментальними даними. Запропоновано подвійну дворівневу модель для опису НФЕ-CO₂ екстракції комплексу урану в присутності води. З використанням подвійної моделі аналітично описано спостережуване в експерименті зменшення ефективності екстракції комплексу урану зі збільшенням кількості вільної води. У рамках подвійної моделі підтверджено, що максимальна ефективність екстракції досягається для кількості води, повністю зв'язаної комплексом урану, яка відповідає її межі розчинності в надкритичному CO₂. Запропоновані моделі дозволили оцінити величини ймовірностей індукованих переходів у дворівневих системах.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: надкритичний вуглекислий газ, надкритична екстракція, уран, вода, трибутилфосфат, дворівнева система

В настоящее время правительство РФ реализует план ускоренного развития атомной энергетики в России в рамках Программы "Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на перспективу до 2015 года".

В результате выполнения этого плана должны быть решены, например, такие инновационные проекты, как разработка малоотходных технологий для отработанного ядерного топлива (ОЯТ), переработка и безопасное обращение с радиоактивными отходами, которые формируются и накапливаются в ходе реализации оборонных программ, а также современных технологий вывода из эксплуатации, демонтажа и дезактивации ядерных установок и других объектов.

Существующие химические технологии жидкостной экстракции (например, PUREX или редокс процессы) [1], несмотря на их высокую эффективность, создают серьезную проблему, которая связана с образованием большого количества вторичных жидких (водных или органических) отходов.

Решение этой проблемы является чрезвычайно важной задачей для успешного развития атомной отрасли и улучшения радиологической безопасности ядерного топливного цикла. Поэтому значительно возрос интерес к поиску нетрадиционных процессов, в которых отсутствует или сведена к минимуму стадия образования вторичных жидких отходов.

Одним из таких процессов является сверхкритическая флюидная экстракция в среде двуокиси углерода (СФЭ-СО₂) [2]. С помощью такой технологии возможно выделение актинидов и других радионуклидов, в том числе из их оксидов, из разнообразных матриц, а также производить дезактивацию различных объектов окружающей среды. При этом минимизируется объем вторичных радиоактивных водных и токсичных органических растворов-отходов традиционных технологий, которые создают долгосрочные экологические проблемы.

Разработка таких технологий особенно актуальна для Украины. Эта актуальность обусловлена тем, что за прошедшие годы в процессе добычи урана в Украине образованы техногенные отвалы (Приднепровского химического завода в г. Днепропетровске и объекты по переработке урана в г. Желтые Воды) с высоким содержанием токсичных элементов, которые, ввиду их экологической опасности, необходимо утилизировать в кратчайшие сроки. В Днепропетровске, например, расположено 7 хвостохранилищ с общим весом отходов около 42 млн. т., которые содержат радиоактивные и химически опасные вещества – уран, продукты его распада, мышьяк, селен, торий, радий и т. п. Их площадь составляет около 2,5 млн. кв.м. [3,4].

Необходимо также отметить, что СФЭ-СО₂ технологии [см., например, 2] разрабатываются для матриц, содержащих один или несколько (модельное отработанное ядерное топливо) целевых элементов. При этом, в последнем случае, показатель экстракции, т.е. показатель перехода урана в СК СО₂ максимален (более 99 %). Остальные экстрагируемые элементы имеют следующие показатели экстракции: ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb (до 90 %); ¹³¹I и частично ¹⁰³Ru (~ 30 %); ⁹⁹Tc (~ 20 %); редкоземельные элементы (до 10 %). В водной, неэкстрагированной фазе, остаются полностью ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, ¹⁴⁰Ba и основные количества ¹⁴⁰La, ¹⁴¹⁻¹⁴⁴Ce, ¹⁴⁷Nd, а также ⁹⁹Tc (80-90 %) [5]

Определенный интерес представляет исследование извлечения U не из изготовленных в лабораторных условиях матриц, а из природных минералов, таких, как, например, граниты или урановые руды.

В природных минералах, кроме U, присутствует большое количество сопутствующих химических элементов, не являющихся продуктами деления. На наш взгляд эти элементы, аналогично [2], не должны существенно изменить показатели СФЭ-СО₂ экстракции урана [6, 7]. Однако, полученные в [6,7] показатели экстракции U оказались меньше указанных в [2], что объясняется преднамеренным использованием легкодоступного и недорогого β - дикетона (ацетилацетона), а также обогащением комплекса урана комплексами других металлов, которые присутствуют в исходном образце и взаимодействуют с комплексобразующими реагентами.

Особое значение в СФЭ-СО₂ технологии придается такому модификатору, как вода [8]. Присутствие воды является необходимым условием экстракции металлов в СК СО₂. Экспериментально установлено, что без воды процесс экстракции металлов не наблюдаются вообще.

На наш взгляд, именно «сухая» технология экстрагирования [6,7], когда в исходный материал не добавлялась вода, явилась причиной меньших по сравнению с [2] показателей экстракции.

Как утверждают авторы [8], увеличение количества воды до определенного предела ведет к росту показателя экстракции металлов в СК СО₂. Дальнейший рост количества добавленной воды практически не сказывается на эффективности экстракции.

Поэтому, для разработки технологии СФЭ-СО₂ урана важным является исследование влияния микроколичеств воды на эффективность экстракции.

Целью настоящей работы являются экспериментальные и теоретические исследования влияния микроколичества воды на эффективность СФЭ-СО₂ комплексов урана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МАТЕРИАЛЫ

Экспериментальная установка

Экстракция проводилась на установке СФЭ-U. Общий вид установки приведен на рис. 1. Основные параметры установки приведены в таблице.

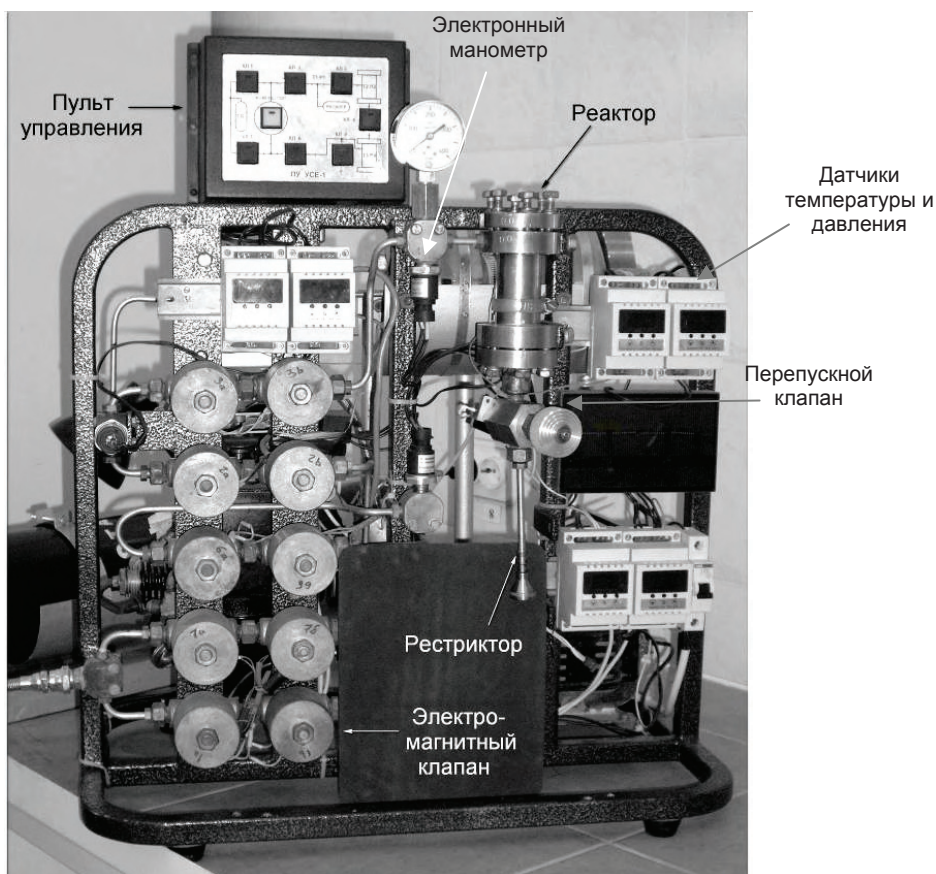


Рис. 1. Общий вид установки сверхкритической флюидной экстракции СФЭ-У

Таблица

Основные параметры установки

Параметр	Значение
Рабочее давление (компрессор КПВ-1А)	0,1 - 20 МПа (1 - 200 атм)
Максимальное рабочее давление	22 МПа
Коммутация газовых потоков	Электромагнитные клапаны
Объем реактора	10÷100 мл
Температура реактора	20÷60 °С
Температура рестриктора	20÷100 °С
Максимальная подача CO ₂	500 моль/мин
Температура ресивера	20÷90 °С

Материалы

Содержание урана в исходных материалах определялось с помощью гамма спектрометра СЭГ-50(П) с детектором ДГДК-60В. Точность определения концентраций излучающих изотопов составила 15%. Для определения содержания урана на этапе пробоподготовки и определение эффективности экстракции применялись рентгеновский флуоресцентный анализатор КРАБ-ЗУМ и спектрофотометр СФ-2000 с использованием реагента Арсенazo-III. Суммарная погрешность определения количества урана в образцах для каждого метода составила 10%.

Для калибровки были приготовлены урансодержащие растворы путем растворения металлического урана в концентрированной азотной кислоте. Концентрация урана в исходном растворе составила 100 мг/мл. Путем нанесения на фильтровальную бумагу по 0,1 мл исходного раствора и растворов, разбавленных водой, были получены калибровочные образцы для рентгеновского анализатора. Для калибровки спектрофотометра использовались как бумажные фильтры, так и урансодержащие растворы.

В работе были использованы образцы с содержанием урана по данным гамма спектрометрии 650 мкг/г.

Исходный образец минерала дробился и размалывался в порошок с размером зерна менее 50 мкм. 10 г порошка заливались 20 мл 40% азотной кислотой и выдерживались в течение суток. Полученный раствор отфильтровывался, осадок промывался дистиллированной водой (20 мл) и снова фильтровался. Оба раствора

смешивались с 6 мл 30% раствора трибутилфосфата (ТБФ) в керосине и взбалтывались. После расслоения органическая фаза отфильтровывалась через бумажный фильтр. Таким образом, в предположении о 100% эффективности всех процедур пробоподготовки в 1 мл органического экстракта должно содержаться не менее 1,3 мг урана.

Для оценки состава полученного экстракта было проведено сравнение спектров поглощения красителя Арсеназо-III с раствором чистого уранилнитрата и полученного экстракта (см. рис. 2).

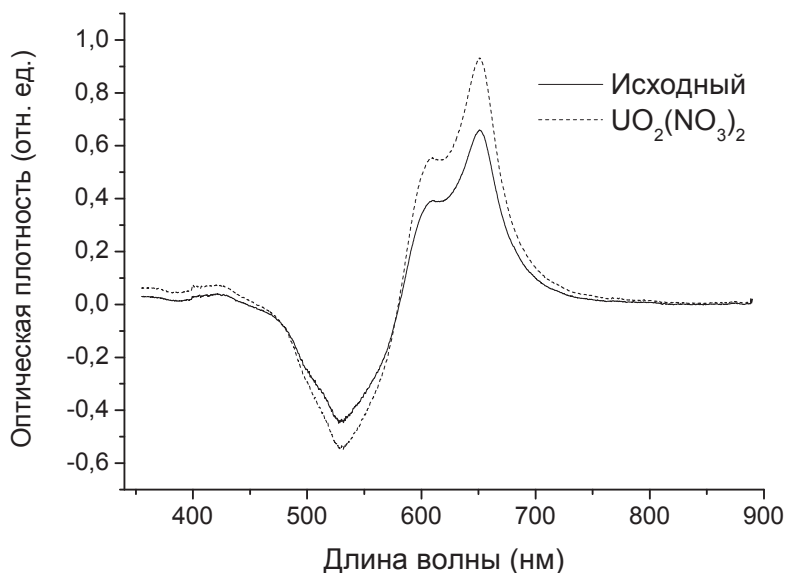


Рис. 2. Спектры оптического поглощения комплексов урана с Арсеназо-III.

Как видно из рисунка, поведение кривых поглощения одинаково, что свидетельствует о наличии в ТБФ практически чистого уранилнитрата, без заметного количества других элементов. Спектр поглощения, соответствует концентрации 6 мкг урана в 1 мл Арсеназо-III. Оценивая концентрацию урана, из максимума поглощения для исходного вещества получаем 1,6 мг урана в 1 мл органической фазы. Это значение несколько больше, чем полученное по данным гамма-спектрометрии, однако находится в пределах погрешности.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ

Эксперименты по СФЭ-СО₂ экстракции урана проводились методом однократного нанесения экстрагируемого материала на фильтровальную бумагу и однократного сброса полученного элюента через рестриктор на твердый сорбент, в нашем случае – фильтровальную бумагу.

Последовательность операций при выполнении эксперимента была следующей:

Органическая фаза (0,2 мл) наносилась на лист фильтровальной бумаги диаметром 150 мм, высушивалась для удаления растворителя и помещалась в экстракционную ячейку. Непосредственно перед экстракцией на фильтр наливались дополнительные реагенты: 0,1 мл ацетилацетона и вода в количестве от 15 до 100 мкл.

Экстракция проводилась при давлении 180 атм при 38°C в течение 30 минут.

После проведения экстракции содержимое ячейки сбрасывалось на стопку из 5 пронумерованных бумажных фильтров. Содержимое каждого фильтра анализировалось на рентгеновском анализаторе.

Для получения спектров поглощения на спектрофотометре СФ-2000, содержимое фильтров проходило дополнительную стадию очистки от металлов, попавших в экстракт в результате растворения материалов камеры, трубопроводов, уплотнений и запорной арматуры в СК СО₂. В нашем случае такими металлами были железо и медь. Они характеризуются цветовыми реакциями с Арсеназо-III. Поэтому для отделения экстрагированного урана от этих примесей, фильтры с экстрактом заливались 20 мл 2% HNO₃ и после выдержки, полученный раствор экстрагировался в 1 мл 30% раствора ТБФ в керосине. После отделения органической фазы она смешивалась с 2 мл 5·10⁻⁴ % раствора Арсеназо-III в 1% HNO₃. После формирования устойчивой окраски отбиралось 1,5 мл полученного раствора и измерялся спектр поглощения относительно исходного раствора Арсеназо-III.

В результате выполнения описанных выше мер по очистке экстракта от «паразитных» материалов были получены спектры оптического поглощения экстрагированных комплексов урана с Арсеназо-III, приведенные на рис. 3. Для установления идентичности спектров исходного (кривая 1) и экстрагированного материалов (кривая 2) на рис. 3. показан последний, после домножения на константу, равную 4,7. Сравнение кривых 1 и 3 показывает полное соответствие исходного и экстрагируемого материалов.

Следует отметить, что спектры оптического поглощения на рис. 3. показывают только наличие соединений урана в экстракте, и имеют качественный характер.

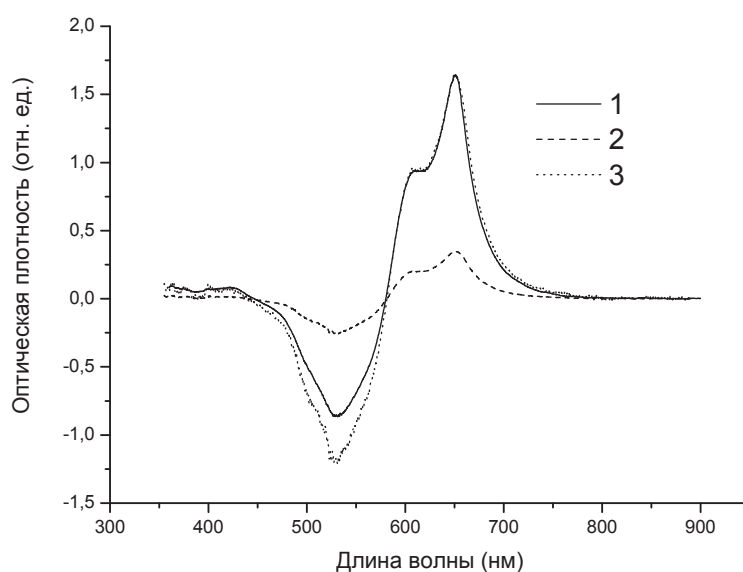


Рис. 3. Спектры оптического поглощения экстрагированных комплексов урана с Арсеназо-III.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При исследовании влияния микроколичеств воды на эффективность СФЭ-СО₂ комплекса урана необходимо знать зависимость растворимости воды в СК СО₂ от давления (температуру считаем заданной).

Несмотря на наличие в научной литературе экспериментальных данных по растворимости воды в СК СО₂ [9,10], на установке СФЭ-У была проведена серия экспериментов по исследованию этого явления. Для этого фильтровальная бумага размером 16×16 см² пропитывалась 0,5 мл дистиллированной воды, помещалась в реактор, и при температуре 40 °С подвергалась воздействию СК СО₂ при давлениях от 7 до 17 МПа. Контроль давления осуществлялся по механическому манометру с классом точности 2,5 и электронному датчику давления “Hopewell” с точностью порядка 1 - 2 %. Мольная доля растворенной в СК СО₂ воды определялась весовым методом по убыли воды на фильтровальной бумаге после экстракции (рис. 4).

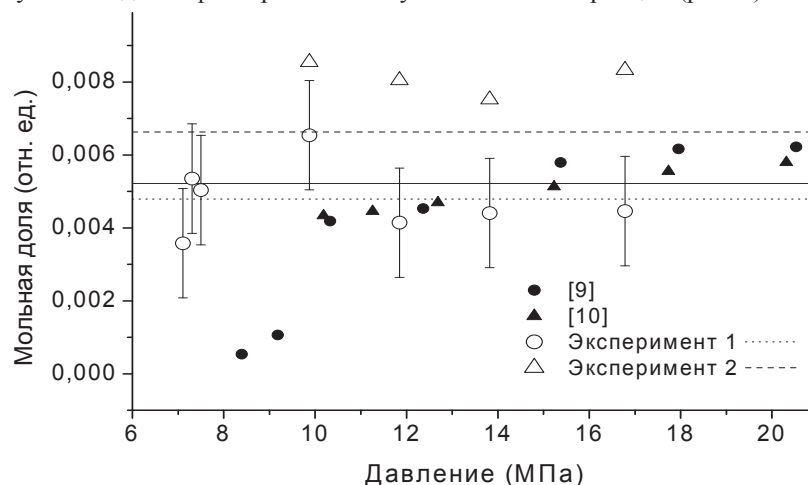


Рис. 4. Мольная доля растворенной в СК СО₂ воды (Эксперимент 1,2) в сравнении с результатами других авторов.

Время экстракции во всех экспериментах задавалось равным 5 мин. Поскольку процесс растворения воды в СК СО₂ превышает 5 мин, определение уровня ее насыщения проводилось с помощью экспериментально установленной градуировочной кривой (рис. 5). Эта кривая характеризует временную динамику растворения воды в СК СО₂ при давлении 10 МПа и температуре 40°С.

На рис. 4. сплошная горизонтальная линия отвечает усредненному по экспериментальным точкам значению мольной доли растворенной воды в СК СО₂.

Анализ приведенных на рис. 4. экспериментальных результатов показывает, что в исследуемом интервале давлений при температуре 40°С мольная доля растворенной в СК СО₂ воды практически постоянна и составляет величину порядка 0,0054.

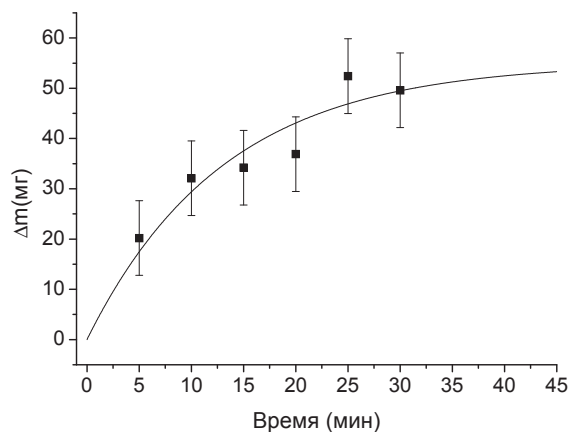


Рис. 5. Градуировочная кривая временной динамики растворения воды в СК CO₂.

добавленной воды. Эта кривая представляет собой параболу, усы которой направлены вниз:

$$y(x) = 98,9 - 0,0139 \cdot (x - 52,9)^2, \quad (2)$$

где y - ось ординат отвечает выходу экстракции (в %), x - ось абсцисс отвечает количеству добавленной воды (в мкл). Максимум параболы (2) соответствует значению 98,9% при количестве добавленной воды 52,9 мкл.

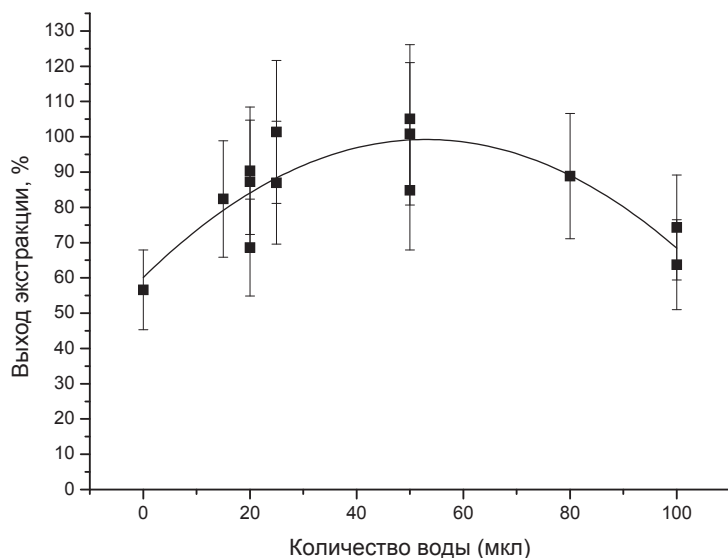


Рис. 6. Зависимость эффективности экстракции комплекса урана от количества добавленной воды.

предела ее растворимости в СК CO₂, наблюдается увеличение эффективности экстракции с увеличением количества воды. Когда количество добавленной воды оказывается больше предела ее растворимости, избыток воды в результате поступления во флюид понижает количество растворенного комплекса в СК CO₂.

ДВУХУРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ СФЭ - CO₂ ЭКСТРАКЦИИ ВОДЫ

Из [8] известно, что вода в сверхкритическом флюиде образует микромицеллы, т.е. существует в виде микрокапель. Таким образом, процессы экстракции в СК CO₂ можно моделировать на примере двухуровневой системы, описывающей переходы микрокапель воды между уровнями 1 и 2. Схематический вид двухуровневой системы приведен на рис. 7. Здесь уровень 1 соответствует микрокаплям воды, растворенным в углекислом газе с температурой T и давлением P . Уровень 2 соответствует микрокаплям воды, удерживаемым фильтровальной бумагой. В стабильной среде разность свободной энергии микрокапли воды в СК CO₂ и свободной энергии микрокапли в фильтровальной бумаге $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$ положительна [11]. Поэтому в дальнейшем будем считать, что энергия уровня 1 больше энергии уровня 2 ($\mathcal{E}_1 > \mathcal{E}_2$).

Спонтанные переходы уменьшают свободную энергию микрокапли воды в СК CO₂. Поэтому микрокапля

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что при заданной температуре сверхкритический флюид может растворить только определенное количество воды, т.е. сверхкритический флюид характеризуется пределом растворимости воды. Излишек воды остается на фильтровальной бумаге, и, следовательно, не может принимать участие в процессе СФЭ-CO₂.

Отмеченный выше факт наличия предела растворимости воды в СК CO₂ играет важную роль при исследовании влияния микроколичеств воды на эффективность экстракции. На рис. 6. приведены экспериментальные данные нескольких экстракций комплекса урана (черные квадраты на рис. 6.). В результате статистической обработки этих данных была построена кривая зависимости эффективности экстракции комплекса урана от количества

Как следует из вида кривой (2), эффективность экстракции увеличивается с ростом количества добавленной воды, достигает максимума, а затем спадает. Максимум параболы дает величину наибольшего показателя экстракции, а количество добавленной воды соответствует пределу растворимости воды в СК CO₂.

Анализ полученной зависимости указывает на следующие особенности влияния воды на эффективность экстракции.

Вода является основным носителем экстрагируемого материала, в нашем случае – комплекс урана, состоящий из уранилнитрата и ТБФ. Поскольку вода имеет предел растворимости в СК CO₂, то количество экстрагируемого в СК CO₂ материала также имеет предел растворимости. Поэтому в эксперименте для количеств добавленной воды, ниже

воды (сокращенно МК) спонтанно переходит с уровня 1 на уровень 2. Спонтанность перехода будем характеризовать величиной μ_{12} , которая отвечает вероятности спонтанного перехода МК в 1 сек. Спонтанным переходам $\mathcal{E}_1 \rightarrow \mathcal{E}_2$ соответствуют уравнения:

$$n'_2 = \mu_{12}n_1 = -n'_1 \tag{2}$$

где штрих обозначает полную производную по времени.

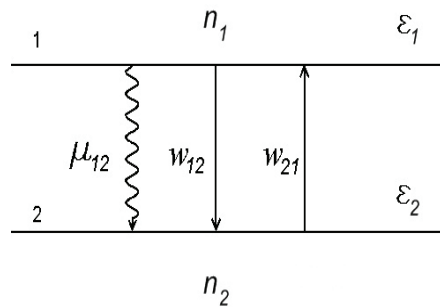


Рис. 7. Схема двухуровневой системы с населенностями n_1 и n_2 . Стрелками показаны переходы с верхнего уровня на нижний: спонтанный - μ_{12} и индуцированный - w_{12} , а также индуцированный переход с нижнего уровня на верхний - w_{21} .

Если при постоянной температуре двухуровневой системы, превышающей критическую ($T > T_k = 37^\circ C$), увеличить давление в системе и перевести газ в сверхкритическое состояние ($P > P_k = 7,3$ МПа), то проявятся индуцированные переходы. В результате таких переходов может увеличиваться населенность уровня 1. Ясно, что вероятность индуцированного перехода зависит от внешнего давления P . Обозначим вероятность индуцированного перехода с уровня i на уровень m выражением w_{im} , где индексы i, m принимают значения 1,2. Тогда вероятность индуцированных переходов можно представить в виде:

$$w_{im} = \hat{w}_{im} N, \tag{3}$$

где $N = P(kT)^{-1}$ - число квантов (частиц) сверхкритического флюида в единичном объеме, \hat{w}_{im} - коэффициенты пропорциональности, k - постоянная Больцмана.

Учет индуцированных процессов изменяет вид уравнений (2):

$$n'_1 = -(\mu_{12} + \hat{w}_{12}N)n_1 + \hat{w}_{21}Nn_2 = -n'_2. \tag{4}$$

Уравнения (4) должны быть дополнены уравнением изменения числа квантов флюида, обеспечивающих индуцированные процессы в двухуровневой системе:

$$N' = -(\mu_{12} + \hat{w}_{12}N)n_1 + \hat{w}_{21}Nn_2. \tag{5}$$

Наличие статистического равновесного состояния в двухуровневой системе неизбежно ведет к условию Эйнштейна - $\mu_{12} = \hat{w}_{12} = \hat{w}_{21}$ [12], которое, для случая доминирования индуцированных процессов над спонтанными ($N \gg 1$), существенно упрощает исходную систему уравнений (4), (5).

$$\begin{aligned} n'_1 &= (n_2 - n_1)\mu_{12}N \\ n'_2 &= -(n_2 - n_1)\mu_{12}N \\ N' &= -(n_2 - n_1)\mu_{12}N. \end{aligned} \tag{6}$$

В частном случае $n_1(0) = 0$ и $N(0) \gg n_2(0)$ величина населенности уровня 1 определяется выражением:

$$n_1(t) = 0,5 \cdot n_2(0)(1 - \exp(-\gamma t)), \tag{7}$$

где $\gamma \approx 2\mu_{12}N(0)$.

Полученная из двухуровневой модели функциональная зависимость (7) качественно подтверждается экспериментальными данными. Из этих данных (см. рис. 5) следует, что зависимость количества растворенной

в сверхкритическом флюиде воды от времени экстракции описывается экспоненциальной функцией вида:

$$\Delta m = 55,1 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{787}\right) \right], \quad (8)$$

где время измеряется в секундах, а масса растворенной в сверхкритическом флюиде воды Δm - в мг.

Оценим параметры, характеризующие индуцированные переходы в двухуровневой системе СК CO_2 + вода. Из сравнения (7) и (8) следует, что для массы МК, участвующей в индуцированных переходах, $m_{\text{МК}} \approx 0,037$ г населенность нижнего уровня определяется величиной $n_2(0) = 3$. Полагая начальное число квантов сверхкритического флюида равным $N(0) = 5 > n_2(0)$ найдем значение вероятности индуцированных переходов двухуровневой системы: $\mu_{12} \approx 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Следует отметить, что полученное значение вероятности индуцированных переходов в СК CO_2 значительно меньше реализуемых, например, в лазерах $\mu_{12}^{\text{лазер}} \approx 10^7 \text{ с}^{-1}$ [13]. Такое отличие объясняет достаточно большую длительность наблюдаемых в экспериментах процессов СФЭ- CO_2 .

Таким образом, предложенная двухуровневая модель СК CO_2 экстракции воды имеет хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментальными данными. Полученные аналитические выражения отражают физическую картину процесса экстракции, и объясняют как наличие предела растворимости, так и малую скорость растворения воды в СК CO_2 .

ДВОЙНАЯ ДВУХУРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ СФЭ - CO_2 ЭКСТРАКЦИИ КОМПЛЕКСА УРАНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

Исходя из результатов предыдущего раздела, для описания СФЭ - CO_2 экстракции комплекса урана в присутствии воды применима двойная двухуровневая система, схема которой приведена на рис. 8. При этом считаем, что сформулированные в предыдущем разделе выводы и предположения относительно свойств двухуровневых систем остаются в силе.

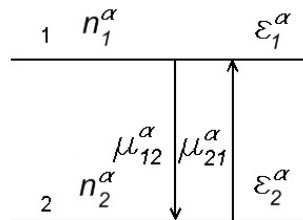


Рис. 8. Схема двухуровневых систем с населенностями n_1^α , n_2^α .

Стрелками показаны индуцированные переходы между уровнями.

Как и ранее, полагаем, что на уровне 1 накапливаются растворенные СК CO_2 микрокапли чистой воды и микрокапли воды, содержащие комплекс уранилнитрат+ТБФ (сокращенно микрокапля УТВ). На уровне 2 сосредоточены микрокапли воды и микрокапли УТВ, удерживаемые фильтровальной бумагой. Полагаем справедливым следующее соотношение между свободными энергиями уровней: $E_1^\kappa \approx E_1^\nu > E_2^\alpha$, где индекс α принимает значения ν или κ , что обозначает воду или комплекс УТВ соответственно.

Исходя из экспериментальных данных [8], микрокапли воды прежде всего связываются комплексом уранилнитрат+ТБФ и располагаются на уровне 2. Микрокапли чистой воды, если таковые есть, располагаются также на уровне 2. Под термином «связанная комплексом уранилнитрат+ТБФ вода» следует понимать не химическую связь воды с комплексом урана, а связь посредством микромицелл: вода образует в СК CO_2 устойчивые мицеллы (коллоидный раствор), и комплекс уранилнитрат+ТБФ экстрагируется в СК CO_2 именно в виде мицелл [8].

Индукцированные переходы микрокапель воды и микрокапель УТВ с уровня 2 на уровень 1 являются конкурирующими процессами. Конкуренция обусловлена тем фактом, что емкость уровня 1 ограничена величиной $0,5 \cdot n_2^\kappa(0)$ (см. выражение (7)). Этот уровень преимущественно будут заполнять те частицы, вероятность переходов у которых больше. Поскольку микрокапля УТВ в своем составе, наряду с водой, содержит также хорошо растворимое в СК CO_2 соединение $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ [8], то вероятность индуцированных переходов у нее выше ($\mu_{21}^\kappa \equiv \mu_{12}^\kappa > \mu_{12}^\nu \equiv \mu_{21}^\nu$). Однако, свободная вода также будет заполнять уровень 1, ограничивая при этом объем, возможного расположения микрокапель УТВ.

С учетом вышеизложенного, исходные уравнения для описания индуцированных процессов в

двухуровневых системах, представленных на рис. 8., имеют вид:

$$\begin{aligned} (n_1^\alpha)' &= (n_2^\alpha - n_1^\alpha) \mu_{12}^\alpha N^\alpha = -(n_2^\alpha)', \\ (N^\alpha)' &= -(n_2^\alpha - n_1^\alpha) \mu_{12}^\alpha N^\alpha. \end{aligned} \quad (9)$$

Решение системы уравнений (9) дает следующее выражение для населенности уровня 1 микрокаплями воды и УТВ:

$$n_1^\alpha(t) = 0,5 n_2^\alpha(0) \left(1 - \exp(-\gamma^\alpha t)\right) \left(1 - \frac{\varepsilon^\alpha}{2} \exp(-\gamma^\alpha t)\right)^{-1}, \quad (10)$$

где $\gamma^\alpha = 2N_0^\alpha \mu_{12}^\alpha$, $N_0^\alpha = N^\alpha(0) - \frac{n_2^\alpha(0)}{2}$.

Условие конкуренции при заполнении верхнего уровня определяется неравенством:

$$n_1^e(t) + n_1^k(t) \leq 0,5 \cdot n_2^k(0). \quad (11)$$

Отсюда можно сделать вывод, что количество микрокапель УТВ на уровне 1 уменьшается с ростом начального количества микрокапель воды:

$$n_1^k(t) \Big|_{t \rightarrow \infty} \leq 0,5 \left(n_2^k(0) - 2 n_1^e(t) \Big|_{t \rightarrow \infty} \right). \quad (12)$$

В пределе, когда $2 n_1^e(t) \Big|_{t \rightarrow \infty} \rightarrow n_2^k(0)$ экстракция микрокапель УТВ отсутствует.

Угнетающее действие свободной воды на эффективность экстракции можно описать другим способом. Если положить $N^k \approx N^e \gg 1$, то из (9) нетрудно показать, что справедливо уравнение:

$$\frac{dy}{dx} = \delta \frac{y}{x}, \quad (13)$$

где $y(t) = n_2^k(t) - n_1^k(t)$, $x(t) = n_2^e(t) - n_1^e(t)$, $\delta = \mu_{12}^k (\mu_{12}^e)^{-1} > 1$.

Решение уравнения (13) имеет вид:

$$n_1^e(t) = n_2^e(t) - \tilde{N} \cdot \left| n_2^a(t) - n_1^a(t) \right|^\delta, \quad (14)$$

где $C = n_2^k(0) (n_2^e(0))^{-\delta} > 0$ - константа интегрирования.

Из уравнений (11), (14) следует, что эффективности экстракции микрокапель УТВ в СК CO₂ уменьшается с ростом количества микрокапель свободной воды.

Вывод об уменьшении эффективности экстракции микрокапель УТВ в присутствии воды (11), (14) качественно подтверждается экспериментальными данными, приведенными на рис. 6. Здесь, кривая зависимости эффективности экстракции комплекса урана от количества добавленной воды (2), после нарастания и достижения максимума, плавно убывает. Такое убывание свидетельствует об уменьшении количества экстрагируемого материала.

Функциональная зависимость (2) получена исходя из аппроксимации экспериментальных данных наиболее простой функцией – квадратным трехчленом. Однако, исходя из вида решения (14), можно утверждать, что степень многочлена не равна 2. Поэтому выражение (2) должно быть уточнено относительно показателя степени аппроксимирующего многочлена.

В результате такого уточнения кривая зависимости эффективности экстракции комплекса урана от количества добавленной воды определяется выражением:

$$y(x) = y_0 - C \cdot |x - x_0|^\mu, \quad (15)$$

где $y(x)$ - выход экстракта (в %), x - количество добавленной воды (в мкл), x_0 - предел растворимости воды в СК CO₂.

Оптимальные, т.е. дающие минимальное отклонение от экспериментальных данных, параметры уточненной функции (15) имеют следующие значения: $y_0 = 95,7$; $x_0 = 53,6$; $C = 2,2 \cdot 10^{-3}$; $\mu = 2,46$. Величина наибольшей эффективности экстракции при этом оказывается меньше определенной ранее (см. выражение (2)) и составляет величину порядка 96 %.

Показатель степени в выражении (15) позволяет определить отношение вероятностей индуцированных

переходов микрокапель УТВ и микрокапель воды в среде СК CO_2 . Используя результаты предыдущего раздела, из соотношения $\mu = 2,46$, оценим величину вероятности индуцированных переходов микрокапель УТВ:

$$\mu_{12}^e \approx 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, из анализа двойной двухуровневой модели СФЭ - CO_2 экстракции комплекса урана в присутствии воды следует, что эффективность экстракции комплекса урана растет с увеличением количества свободной воды. Максимальная эффективность экстракции достигается для количества воды полностью связанной комплексом урана и соответствующего ее пределу растворимости в СК CO_2 . Дальнейшее увеличение количества добавленной воды уменьшает эффективность экстракции.

ВЫВОДЫ

В работе представлены результаты экспериментального исследования влияния воды на эффективность СФЭ- CO_2 экстракции комплексов урана из природных минералов при давлениях углекислоты до 20,0 МПа и температурах до 45°C. Показано, что мольная доля растворенной в СК CO_2 воды в указанном диапазоне давлений и температур практически постоянна. Определено, что зависимость эффективности экстракции от количества воды имеет пиковый характер, т.е. при определенных давлении и температуре эффективность экстракции максимальна. Максимальная эффективность экстракции достигается для количества воды, которое соответствует ее пределу растворимости в СК CO_2 . Излишнее количество воды уменьшает эффективность экстракции. Определены условия, при которых достигается максимальная эффективность СФЭ- CO_2 экстракции комплексов урана из природных минералов, а также из низкообогатенных отвалов урановых руд или техногенных месторождений. Предложена двухуровневая модель для описания СФЭ - CO_2 экстракции воды. Модель имеет хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментальными данными. Полученные аналитические выражения отражают физическую картину процесса, и объясняют как наличие предела растворимости воды, так и малую скорость ее растворения в СК CO_2 . Предложена двойная двухуровневая модель СФЭ - CO_2 экстракции комплекса урана в присутствии воды. Двойная модель имеет хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментальными данными. С использованием двойной модели аналитически описано наблюдаемое в эксперименте уменьшение эффективности экстракции комплекса урана с увеличением количества свободной воды. В рамках двойной модели подтверждено, что максимальная эффективность экстракции достигается для количества воды, полностью связанной комплексом урана, и соответствующего ее пределу растворимости в СК CO_2 . Предложенные модели позволили оценить величины вероятностей индуцированных переходов в двухуровневых системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ran F., Adamantiades A., Kenton Dj., Braun Ch. Spravochnik po yadernoy energotehnologii. – М.: Energoatomizdat, 1989, 752 s.
2. Samsonov M.D., Shadrin A.Yu., Shafikov D.N., Kulyako Yu.M., Myasoedov B.F. Sverhkriticheskaya flyuidnaya ekstrakciya v sovremennoy radiohimii // Radiohimiya. – 2011. - Т. 53. - Vyp. 2. - S.97-107.
3. Kovalenko G.D., Voloshin V.S. Osnovi radiacionnoy ecologii. – Mariupol: Izd. Renta, 2009. - 298 s.
4. Tyutyunnikov A. Uranovie othodi ugrojayut vostoku Ukraini // Gazeta 2000, 14 iyulya 2006, s.V5.
5. Myasoedov B.F., Kulyako Yu.M., Trofimov T.I., Samsonov M.D., Malikov D.A., Mariutina T.A., Spivakov B.Ya. Recovery of U and Pu from simulated spent nuclear fuel by adducts of organic reagents with HNO_3 followed by their separation from fission products by countercurrent chromatography // Radiochim. Acta. – 2009. - Vol. 97. - Issue 9. - P.473-477.
6. Borts B.V., Kazarinov Yu.G., Neklyudov I.M., Skoromnaya S.F., Tkachenko V.I. Sverhkriticheskaya CO_2 ekstrakciya kompleksov urana iz granitov // Fizika i himiya obrabotki materialov. – 2010. - № 3. - S. 94-96.
7. Borts B.V., Skoromnaya S.F., Tkachenko V.I. Izvlechenie urana iz materialov tehnogennih mestorojdeniy metodom sverhkriticheskoi flyuidnoi ekstrakcii // Yaderna ta radiicina bezpeca. – 2012. - Т. 1(53). - S.61-63.
8. Shadrin A.Yu. Ekstrakciya aktinoidov rastvorami kompleksonov v sverhkriticheskom I jidkom diokside ugleroda. Trudi Radievogo instituta im. V.G. Hlopina. – 2007. - Т. XII. - S.20-43.
9. Sabirzyanov A.N., Il'in A.P., Akhunov A.R., Gumerov F.M. Solubility of Water in Supercritical Carbon Dioxide // High Temperature. – 2002. - Vol. 40. – №.2. - P. 203-206.
10. King M.B., Mubarak A., Kim J.D., Bott T. R. The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon Dioxide // Journal of Supercritical Fluids. – 1992. – №.5. - P. 296-302.
11. Slezov V.V. Metod virtualnih sred v teorii fazovih prevrasheniy pervogo roda // FTT. – 2000. - Т. 45. - Vyp. 4. - S. 733-740.
12. Kuklin V.M. O processah izlucheniya v neravnovesnyh sredah // The Journal of Kharkov National University, physical series "Nuclei, Particles, Fields". – 2010. - № 933. - Vyp. 4/48/. - S.4 – 27.
13. Karlov N.V. Lekcii po kvantovoy elektronike. – М.: Nauka, 1988.- 336 s.