

12. Урана хватит на всех. Электронный режим доступа: www.washprofile.org. – 28.07.2006.
13. Тарханов А.В., Шаталов В.В. Уран – 2005 (ресурсы, производство, потребности) // Минеральное сырьё. Серия геолого-экономическая. – М.: Изд-во ВИМС, 2006. – № 20. – 58 с.
14. Индия планирует вдвое увеличить свой урановый потенциал. Российский ядерный сайт. Электронный режим доступа: www.Nuclear.Ru. Дайджест (26–31 июля 2006 г.).
15. Австралийский уран: КО после IPO? Российский ядерный сайт. Электронный режим доступа: www.Nuclear.Ru. – 31.05.2006.
16. Российские специалисты работают над технологическим решением проблемы «хвостов». Российский ядерный сайт. Электронный режим доступа: www.Nuclear.Ru. – 31.07.2006.
17. Лебедев В.М., Давыденко Н.Н., Архангельская А.И. Замкнутый топливный цикл АЭС России. Проблемы и перспективы // Ядерная энергетика. – 1999. – № 2. – С. 96–102.
18. Солонин М.И. Состояние и перспективы развития ядерного топливного цикла (ЯТЦ) мировой и Российской ядерной энергетики // Топливный цикл ядерной энергетики России. Научные проблемы и перспективы: Докл. научн.-техн. семинара. – Агой, Краснодарский край, 11–12 мая 2004 г. – М.: ФГУП ВНИИНМ, 2006. – С. 38–57.
19. Шидловский В.В., Лазарчук В.В., Шамин В.И. и др. Использование экстракционной технологии радиохимического завода для обеспечения выпуска на Сублиматном заводе гексафторида природного урана в соответствии с требованиями ASTM C 787-03 // Атомная энергетика и топливные циклы: Труды Междунар. научно-техн. конф. АЭТЦ-1. – Москва-Дмитровград. – М., 2003. – С. 84–87.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 546.791.02.238:66.061.51.3/5

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТА УРАНА В КАСКАДЕ ПРОТИВОТОЧНЫХ КОЛОНН

М.Д. Носков*, А.Д. Истомин*, В.М. Короткевич, А.С. Козырев,
Т.Г. Шикерун, В.И. Шамин, Н.А. Михайлова, М.Е. Романов

*Северская государственная технологическая академия
ФГУП «Сибирский химический комбинат», г. Северск
E-mail: nmd@ssti.ru
E-mail: shk@seversk.tomsknet.ru

Представлена математическая модель экстракционной переработки концентрата урана в каскаде противоточных колонн. Модель описывает взаимосвязанные неравновесные физико-химические процессы с учётом большого числа компонентов (уран, азотная кислота, железо, кремний, молибден, кальций и т. д.). На основе численной реализации математической модели разработано программное обеспечение и создан программно-технический комплекс, предназначенный для повышения эффективности и оптимизации работы каскада экстракционных колонн, достижения требуемых технологических параметров выходных растворов при изменяющихся характеристиках исходного раствора.

Методы математического моделирования в настоящее время находят широкое применение для оптимизации химико-технологических процессов [1–4]. Целью настоящей работы является создание математической модели и программного обеспечения, предназначенного для проведения расчетов переработки концентрированных растворов урана в каскаде противоточных экстракционных колонн, повышения эффективности работы каскада и достижения требуемых технологических параметров выходных растворов при изменяющихся характеристиках концентрата урана.

В рассматриваемой схеме уран извлекается из питающего раствора в органическую фазу (30 % трибутилфосфат – разбавитель) в экстракционной колонне, а примеси частично выводятся с водно-хвостовым раствором (рис. 1). В питающий раствор добавляется поток с выхода промывной колонны. Органическая фаза, обогащённая ураном, подаётся в промывную колонну, где для повышения очистки урана от примесей проводится слабокислотная

промывка экстракта. В реэкстракционной колонне уран извлекается водным раствором азотной кислоты. В последней колонне проводится регенерация экстрагента раствором соды для восстановления его свойств. Экстрагент, выходящий из каскада, накапливается в резервной ёмкости, из которой вновь поступает в экстракционную колонну.

Широкое использование колонных аппаратов (пульсационных колонн, рис. 2) обусловлено рядом их достоинств: простота устройства; надёжность в работе; высокая производительность; отсутствие внутренних устройств, требующих осмотра и ремонта; генерация пульсаций внешним пульсатором, что позволяет обеспечить герметизацию рабочего объёма аппарата; малое время контакта фаз.

Малое время контакта фаз приводит к тому, что экстракционная система «раствор – экстрагент» оказывается неравновесной по всей высоте колонны. Это вызывает большие затруднения как в экспериментальном лабораторном моделировании

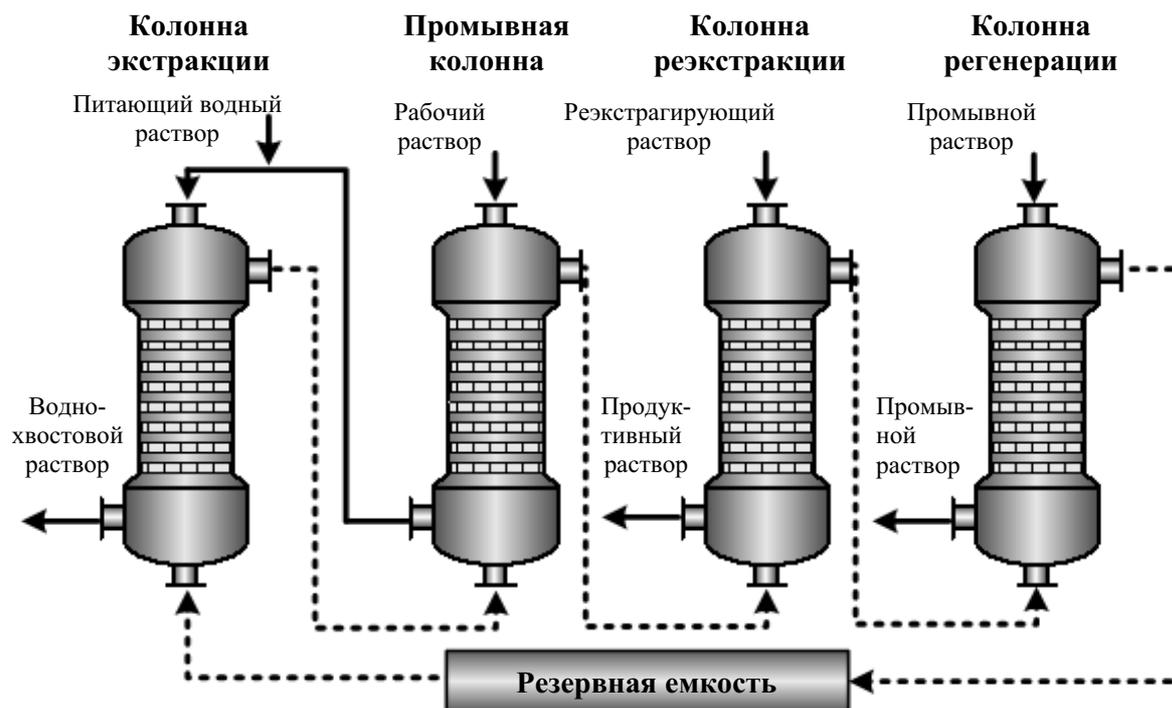


Рис. 1. Технологическая схема каскада экстракционных колонн. Поток фаз: — органической; — — — — — водной

процессов, так и в описании их с помощью математических моделей. Кроме того, растворы, подаваемые на вход экстракционного блока, могут значительно различаться по своему составу. Адекватная математическая модель экстракционного процесса позволяет решать многие задачи по управлению технологическим процессом, прогнозированию оптимальных режимов работы каскада в зависимости от расходов и составов входных потоков, обеспечению ядерной безопасности.

В настоящее время для создания математических моделей экстракционного процесса используются два основных подхода [1, 2]. Первый подход основан на формальном распространении модели смесителей-отстойников на экстракционную колонну. Преимуществом такого подхода является его простота. Колонна разбивается на ряд ступеней. Предполагается, что на каждой ступени достигается равновесие между водной и органической фазами. Такие допущения являются достаточно грубыми, особенно для многокомпонентных систем, так как экстрагируемые компоненты могут иметь различную высоту ступени.

Более перспективным представляется подход, основанный на построении континуальной математической модели, в которой концентрация компонентов изменяется в обеих фазах непрерывно, как функция высоты колонны. Континуальная модель формулируется в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных. Массоперенос через границу раздела фаз рассматривается как процесс, состоящий из трёх стадий: доставка распределяемого компонента и других компонентов, входящих в комплексное соединение, к границе раздела фаз; переход границы раздела фаз вглубь раствора. Одновременно вглубь раствора диффундируют и другие продукты, образующиеся в результате химических взаимодействий. Все стадии могут быть осложнены различными химическими реакциями, протекающими как в объёме раствора, так и на границе раздела фаз. Любая из стадий или химическая реакция, наблюдаемая при массопереносе, может оказаться

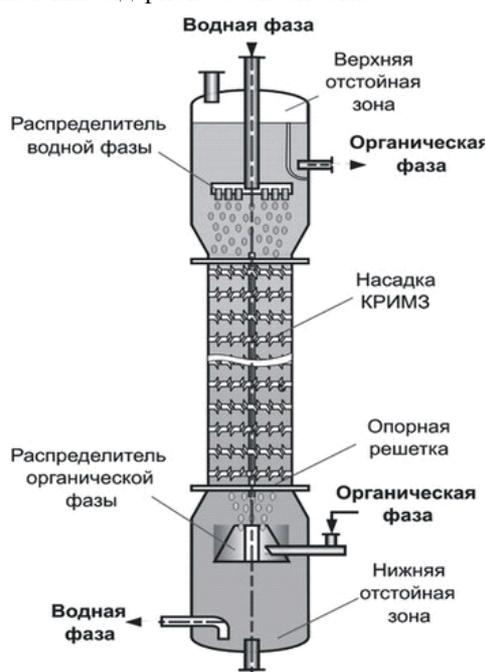


Рис. 2. Пульсационная колонна

определяющей для скорости всего процесса. В данной модели при описании неравновесного экстракционного процесса в колонне используется математическая модель, основанная на диффузионной кинетике, когда скорость массопереноса определяется только скоростью диффузии к границе раздела фаз и от неё [5]. В отличие от модели смесителей-отстойников, в которой на каждой ступени достигается равновесие по всем компонентам между фазами, в предлагаемой модели в каждом малом элементе колонны система «водный раствор – экстрагент» остаётся неравновесной.

Модель включает описание работы каскада пульсационных колонн с учётом паразитных объёмов. Предполагается, что в паразитных объёмах не происходит изменения концентрации компонентов растворов. Массообмен между водной и органической фазами происходит в экстракционной колонне, поэтому наибольшее значение в создании математической модели работы каскада имеет модель неравновесного экстракционного процесса в колонне.

Математическая модель пульсационной колонны включает в себя описание следующих процессов массопереноса: конвективный массоперенос с потоком водной (органической) фазы вдоль колонны, продольное перемешивание фаз, массообмен между водной и органической фазами. В модели описывается поведение трёх основных компонентов (азотная кислота, уранил и уран) и примесей (железо, кремний, кальций, торий, сера, натрий, карбонат и др.), всего N компонентов. Учитывается зависимость вязкости и плотности сплошной фазы от концентраций компонентов и температуры. Водная и органическая фазы считаются несжимаемыми. Параметры системы могут изменяться вдоль высоты колонны и с течением времени, но остаются постоянными в произвольном сечении колонны.

Система дифференциальных уравнений с учётом нелинейных алгебраических уравнений изотерм экстракции совместно с начальными и граничными условиями, описывающая работу каскада противоточных экстракционных колонн в нестационарном режиме, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(x^i \Omega)}{\partial t} &= \frac{\partial(v_B x^i \Omega)}{\partial Z} + \frac{\partial}{\partial Z} D_{np,B} \frac{\partial(x^i \Omega)}{\partial Z} - j^i, \\ &= \frac{\partial(v_o y^i (1 - \Omega))}{\partial t} = \\ &= \frac{\partial(v_o y^i (1 - \Omega))}{\partial Z} + \frac{\partial}{\partial Z} D_{np,o} \frac{\partial(y^i (1 - \Omega))}{\partial Z} + j^i, \end{aligned}$$

где x^i (y^i) – концентрация i -ого компонента в водной (органической) фазе; v_B (v_o) – скорость движения водной (органической) фазы; Ω – задержка водной фазы; $D_{np,B}$ ($D_{np,o}$) – коэффициент продольного перемешивания водной (органической) фазы; Z – координата по высоте колонны; j^i – плотность потока i -ого компонента из водной в органическую фазу. Плотность потока i -ого компонента между водной и органической фазами определяется выражением:

$$\begin{aligned} j^i &= k_x(x^i - x_p^i) = k_y(y_p^i - y^i), \\ k_x &= \frac{D_{x,B}}{l_B} \cdot s_{y^i}, \quad k_y = \frac{D_{y,O}}{l_O} \cdot s_{y^i}, \end{aligned}$$

где k_x (k_y) – коэффициент скорости массообмена в водной (органической) фазе; $D_{x,B}$ ($D_{y,O}$) – коэффициент диффузии для водной (органической) фазы; l_B (l_O) – толщина диффузионного слоя в водной (органической) фазе; s_{y^i} – удельная площадь поверхности границы раздела фаз. Изотермы экстракции в общем виде записываются в форме уравнений:

$$f^i(x_p^i, y_p^i, T) = 0; \quad (i', i = 1 \dots N),$$

где x_p^i (y_p^i) – равновесное значение концентрации i -ого компонента в водной (органической) фазе; T – температура. Концентрация i -ого компонента на выходе паразитного объема:

$$\begin{aligned} x_{out}^i(t) &= x_{in}^i(t - \tau); \quad \tau = V/Q, \\ y_{out}^i(t) &= y_{in}^i(t - \tau), \end{aligned}$$

где x_{in}^i (y_{in}^i) и x_{out}^i (y_{out}^i) – входная и выходная концентрации i -ого компонента в водной (органической) фазе; τ и V – время задержки и объем; Q – поток фазы, проходящий через паразитную ёмкость за единицу времени.

На основе численной реализации математической модели разработано программное обеспечение и создан программно-технический комплекс для проведения расчетов работы экстракционного каскада, с целью определения распределения урана и примесей в аппаратах каскада, их концентрации в выходных потоках и зависимости этих величин от параметров работы каскада, расходов и составов входных потоков. Программа создана на языке программирования Borland C++ Builder 5 и представляет собой многопоточное 32-битное MDI приложение Windows' 98/XP. Вид главного рабочего окна программы представлен на рис. 3.

Программный комплекс применялся для определения влияния различных факторов на выполнение требований, предъявляемых к концентрациям компонентов в водно-хвостовом и продуктивном растворах. Расчеты проводились для реальных геометрических размеров элементов оборудования, потоков водной и органической фаз, исходных концентраций различных компонентов. Адекватность математической модели проверялась путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, характеризующими работу каскада колонн.

Наиболее важным моментом в работе каскада является концентрация урана (VI) в водно-хвостовом и продуктивном растворах. Из рис. 4 видно, что время переходного процесса для колонны рекстракции составляет 19 ч с начала работы каскада, после чего значение концентрации урана практически не меняется и составляет 84 г/л. Уменьшение расхода реэкстрагирующего раствора на 20 % приводит к тому, что часть урана не реэкстрагируется, а уносится вместе с потоком органической фазы. В результате происходит накопление урана в колонне

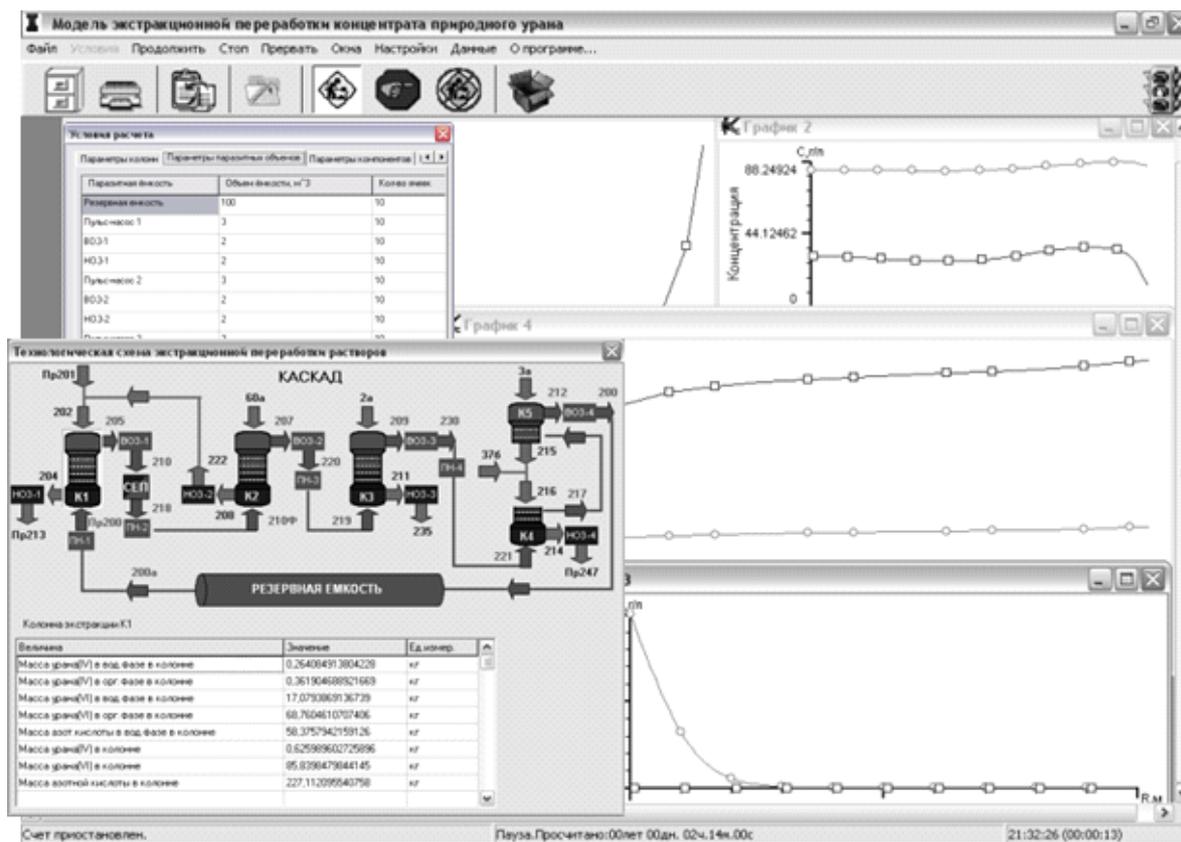


Рис. 3. Главное рабочее окно программного комплекса

регенерации и резервной ёмкости. Содержащая уран органическая фаза из резервной ёмкости поступает в колонну экстракции, где частично переходит в водную фазу. В результате этого увеличивается сверх допустимых нормативами значений концентрация урана (VI) в водно-хвостовом растворе (рис. 5). Увеличение расхода питающего раствора приводит к тому, что органическая фаза насыщается ураном, в результате часть его не экстрагируется из водной фазы и выводится из колонны в водно-хвостовом растворе (рис. 6). Увеличение концентрации азотной кислоты в питающем растворе до 130 г/л приводит к тому, что уран (VI) и уран (IV) недостаточно хорошо экстрагируются из водной фазы в органическую, что приводит к их накоплению в колонне экстракции и увеличению концентраций в водно-хвостовом растворе (рис. 7).

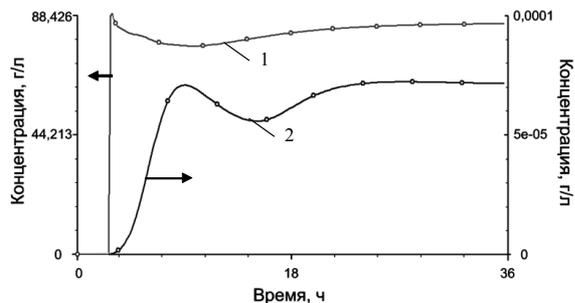


Рис. 4. Временная зависимость концентрации урана (VI) в базовом случае в растворах: 1) продуктивном и 2) водно-хвостовом

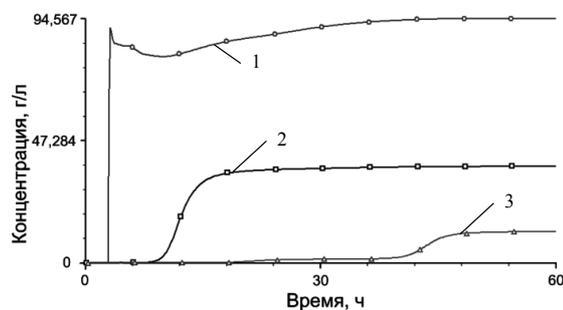


Рис. 5. Временная зависимость концентрации урана (VI) в: 1) продуктивном, 2) промывном и 3) водно-хвостовом растворах при уменьшении расхода реэкстрагирующего раствора на 20 % по сравнению с базовым случаем

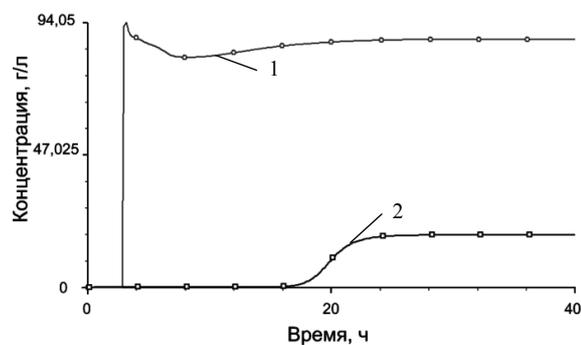


Рис. 6. Временная зависимость концентрации урана (VI) в 1) продуктивном и 2) водно-хвостовом растворах при увеличении расхода питающего раствора базового случая на 15 %

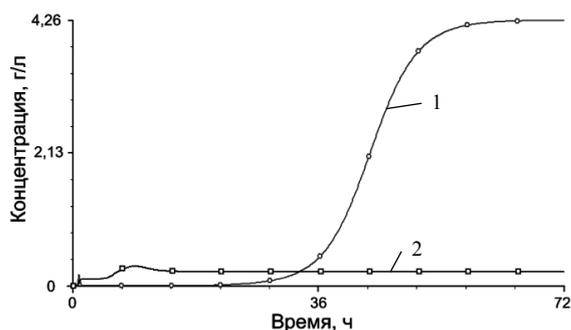


Рис. 7. Временная зависимость: 1) концентраций урана (VI) и 2) урана (IV) в водно-хвостовом растворе при увеличении концентрации азотной кислоты в питающем растворе на 10 % по сравнению с базовым случаем

На основании проделанных экспериментов сделан вывод, что наиболее оптимальными параметрами работы экстракции являются следующие значения исходных концентраций компонентов: урана (VI) – 300 г/л, HNO_3 – 120 г/л; расход растворов: питающего – 2,8 м³/ч, промывного – 1 м³/ч, реэкстрагирующего – 0,5 м³/ч.

Выводы

1. Проведён анализ физико-химических процессов, происходящих в экстракционном аппарате. На его основе разработана физико-математическая модель экстракционной переработки кон-

центра урана в каскаде противоточных колонн.

2. С помощью метода разделения по физическим процессам разработана численная реализация физико-математической модели. Исходя из численной реализации модели создано проблемно-ориентированное программное обеспечение, предназначенное для моделирования экстракционной переработки концентрата урана в каскаде противоточных колонн.
3. На основе тестовых расчётов проведена верификация и идентификация математической модели и программного обеспечения. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными показывает адекватность разработанной математической модели.
4. С помощью созданного программного обеспечения проведены расчёты работы каскада экстракционных колонн при различных режимах. Установлено влияние расходов водной и органической фаз, концентрации азотной кислоты на эффективность работы каскада.
5. Созданный программно-технический комплекс может быть использован для повышения эффективности и оптимизации работы каскада экстракционных колонн, достижения требуемых технологических параметров выходных растворов при изменяющихся характеристиках исходного раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кафаров В.В. Основы массопередачи. 3-е изд. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.
2. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
3. Пятая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2006: Тез. докладов. – Дубна, 23–27 октября 2006 г. – Озёрск: ФГУП ПО «Маяк», 2006. – 354 с.

4. Физико-технические проблемы атомной промышленности: Сб. тезисов докладов IV Междунар. научно-практ. конф. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 174 с.
5. Носков М.Д., Истомин А.Д., Матюха В.А. и др. Математическое моделирование переходных процессов в каскаде экстракционных колонн // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 139–146.

Поступила 07.12.2006 г.