

- заторов ароматизации низших алканов // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69. – № 5. – С. 787–790.
6. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Глазкова Е.А., Ложко-ев А.С., Бакина О.В. О механизме образования нановолокон оксигидроксида алюминия из взрывного порошка алюминитридной композиции // НАНО 2009: Тезисы докл. III Всерос. конф. по наноматериалам. – г. Екатеринбург, 20–24 апреля 2009. – Екатеринбург, 2009. – С. 644–645.
 7. Томина Н.Н., Пимерзан А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – № 4. – С. 41–52.
 8. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. Технология получения, характеристики и некоторые области применения взрывных нанопорошков металлов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 9–10. – С. 6–18.
 9. Trejo F., Rana M. S., Ancheyta J. CoMo/MgO-Al₂O₃ supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS Catalysts // Catalysis Today. – 2008. – V. 130. – № 2–4. – P. 327–336.
 10. Иванов В.Г., Леонов С.Н., Гаврилюк О.В., Герасимова В.Н. СВС ультрадисперсного дисульфида молибдена // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 3. – № 5. – С. 54–57.
 11. Pol V.G., Pol S.V., Gedanken A. Micro to Nano Conversion: A One-Step, Environmentally Friendly, Solid State, Bulk Fabrication of WS₂ and MoS₂ Nanoplates // Cryst. Growth Des. – 2008. – V. 8 – № 4. – P. 1126–1132.

Поступила 11.05.2010 г.

УДК 66.012-52

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ СИСТЕМЫ ЭКСТРАКЦИОННЫХ КОЛОНН УСТАНОВКИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КАК ОБЪЕКТА УПРАВЛЕНИЯ

Ю.А. Чурсин, А.Г. Горюнов, Д.Г. Рогозный*, Э.Ю. Шенцов*, С.С. Михалевич

Томский политехнический университет

*Радиохимический завод ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск

E-mail: _Ju_@mail.ru

Рассмотрены особенности экстракционной переработки урановых концентратов. Система экстракционных колонн проанализирована как объект управления, разработано ее математическое описание с учетом особенностей технологического процесса. На основе математического описания создана модель многокомпонентного процесса экстракции в колонном аппарате, которая может быть использована для создания автоматизированной системы управления.

Ключевые слова:

Неравновесная экстракция, динамическая модель процесса многокомпонентной экстракции, переработка урановых концентратов, программа модели динамической экстракции.

Key words:

Nonequilibrium extraction, dynamic model of multicomponent extraction process, treatment of uranium concentrates, program of model dynamic extraction.

Введение

Урановый химический концентрат является промежуточным сырьем производства тетрафторида урана и закиси-оксида урана, которые являются в свою очередь сырьем для производства гексафторида урана. Для использования концентратов природного урана для производства топлива ядерных реакторов, они должны быть подвергнуты тонкой очистке от примесей. Для этого урановые концентраты растворяют в азотной кислоте, при этом закись-оксид урана переводится в уранилнитрат. Экстракция урана проводится в растворе трибутилфосфата (ТБФ) в керосине. Тонкая очистка позволяет снизить содержание элементов, обладающих большим сечением захвата нейтронов, таких, как рутений, молибден и других редкоземельных элементов до нескольких миллионных долей процента. Кроме того значительно уменьшается и содержание других элементов. В результате тонкой очистки получают один из оксидов урана UO₂ [1].

Перспективы роста масштабов переработки уранового сырья на ОАО «Сибирский Химический Комбинат», г. Северск, привели к разработке на СХК универсальной технологии очистки концентратов урана природного изотопного состава, позволяющей перерабатывать концентраты урана с различным составом примесей и получать растворы азотнокислого урана, соответствующие по качеству требованиям международных стандартов на приготовление гексафторида урана для разделения изотопов ASTM C 787-03 и на приготовление керамического топлива ASTM C 788-0 [2].

Исследования [2–4] позволили переориентировать работу установки по переработке облученного ядерного топлива М1345 радиохимического завода СХК на переработку урановых концентратов. Упрощенная технологическая схема изображена на рис. 1.

Целью данной работы является разработка динамической модели неравновесного процесса эк-

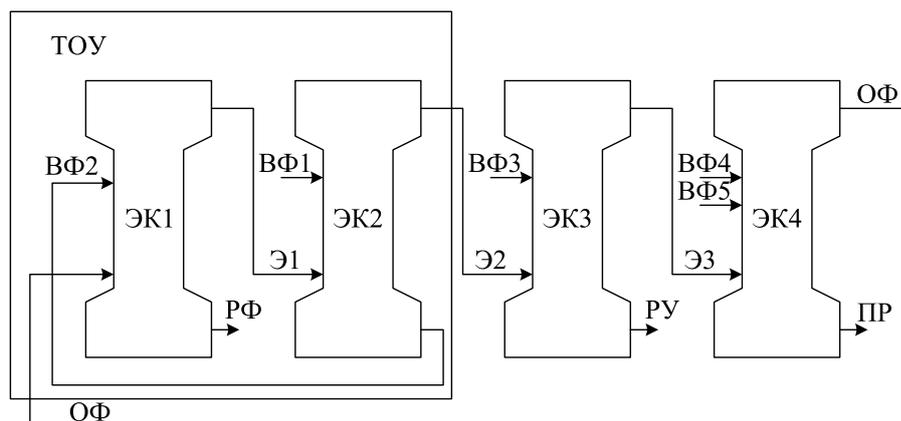


Рис. 1. Упрощенная технологическая схема экстракционного каскада

стракции в колонных аппаратах по переработке урановых концентратов, позволяющей рассчитать концентрационные профили компонентов по высоте колонны с учетом их взаимного влияния.

В верхнюю часть колонны ЭК2 поступает водная фаза (ВФ1), которая включает в себя перерабатываемый раствор (растворенный урановый концентрат и азотнокислый раствор после промывки насыщенного экстракта). Одновременно с этим в нижнюю часть колонны из буферной ёмкости поступает органическая фаза (Э1). Под воздействием пульсаций сжатого воздуха, поступающих в пульскамеру колонны, происходит взаимодействие насыщенного экстрагента (Э1) с исходным раствором, вследствие чего часть урана из исходного раствора переходит в экстрагент (происходит донасыщение экстрагента ураном).

Далее органическая фаза с поступившим дополнительно в неё ураном (Э2) самотёком выводится из верхней отстойной зоны колонны в буферную ёмкость, а остаточная водная фаза (ВФ2), в которой ещё осталось большое количество урана, откачивается из нижней отстойной зоны колонны встроенным пульсационным насосом и поступает в верхнюю часть колонны ЭК1. Одновременно с этим в нижнюю часть этой колонны поступает раствор трибутилфосфата (ТБФ) в керосине, называемый органической фазой (ОФ).

Под воздействием пульсаций сжатого воздуха, поступающих в пульскамеру колонны, происходит взаимодействие экстрагента с водной фазой, вследствие чего уран из исходного раствора переходит в экстрагент (Э1). Далее органическая фаза с поступившим в неё ураном (Э1) самотёком выводится из верхней отстойной зоны колонны в буферную ёмкость, а остаточная водная фаза (РФ) откачивается из нижней отстойной зоны колонны встроенным пульсационным насосом.

Далее экстракт из буферной ёмкости откачивается в следующую колонну (ЭК3), которая предназначена для реэкстракции урана. В данную колонну одновременно с экстрактом поступает конденсат сокового пара (ВФ3).

Реэкстракт урана (РУ) откачивается встроенным пульсасосом из нижней отстойной зоны в ёмкость-хранилище и далее в выпарной аппарат, а экстрагент (Э3) из верхней отстойной зоны самотёком поступает в буферную ёмкость.

Из буферной ёмкости экстрагент откачивается погруженным насосом в колонну (ЭК4), которая предназначена для регенерации экстрагента. Одновременно с экстрагентом в данную колонну поступают: конденсат сокового пара (ВФ4), раствор соды и щёлочь (ВФ5). После регенерации экстрагент из верхней отстойной зоны самотёком поступает в бак-сборник, а промывной раствор (ПР) откачивается из нижней отстойной зоны колонны пульсационным насосом.

Ввиду относительно низкой по сравнению с облученным топливом активности перерабатываемых урановых концентратов последняя колонна (ЭК4) может исключаться из технологической цепочки.

Моделирование системы экстракционных колонн

Работа системы колонн ЭК1 и ЭК2 влияет на стабильность работы всей установки, поэтому задача автоматизации процесса экстракции является первоочередной. Технологическая схема обобщенного объекта управления (ТОУ), состоящего из этих колонн, представлена на рис. 2. В колонны врезаются три кувшина для датчиков задержки дисперсной фазы (ЗДФ) и оборудованы места для двух концентратомеров. В настоящее время эти датчики не используются. Важными с технологической точки зрения являются концентрации урана и азотной кислоты в экстракте (Э2), рафинате (РФ) а также профиль распределения этих компонентов по высоте колонн.

Управляющими воздействиями на установке по переработке урановых концентратов является расход ВФ1, управляемой переменной – концентрация урана в головной колонне, возмущающими воздействиями – границы разделов фаз и уровни в пульсационных камерах. Выходными переменными являются концентрация урана в рафинате и экстракте урана. Информационная схема ТОУ представлена на рис. 3.

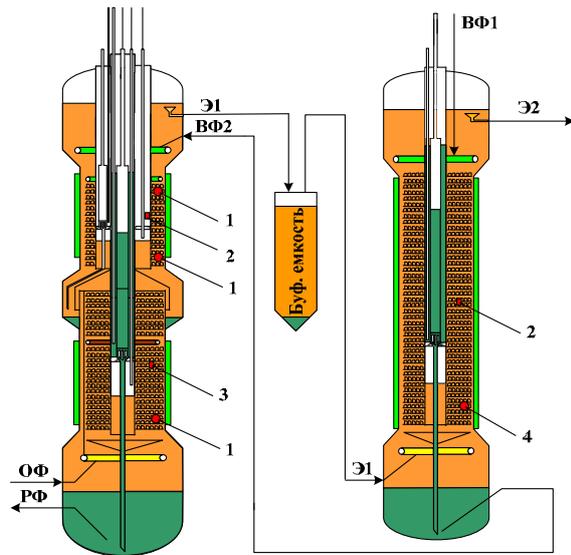


Рис. 2. Технологическая схема обобщенного объекта управления: 1) положение установки датчиков ЗДФ; 2) положение установки концентратометров; 3) предлагаемое положение установки датчиков ЗДФ; 4) предлагаемое положение установки концентратометра

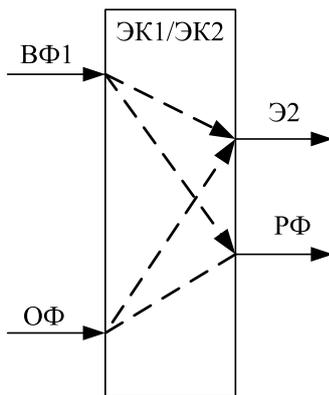


Рис. 3. Информационная схема ТОУ

Процесс тонкой очистки урансодержащих растворов относится к технологиям высокой ответственности и опасности. Следовательно, экспериментальное исследование экстракционных процессов на реальных производствах и физических моделях затруднительно. Все это требует применения методов математического моделирования, как для определения критериев и целей оптимизации процесса, так и для его эффективной автоматизации.

Для исследования процесса динамической экстракции в системе колонн была создана математическая модель, рис. 4.

Разработанные статические модели экстракционных процессов в колоннах [5–7] не позволяют моделировать динамические связи между управляющими воздействиями и контролируемыми переменными. Поэтому эти модели затруднительно использовать для синтеза и анализа алгоритмов и систем управления, а также для компьютерного испытания систем автоматизированного управления.

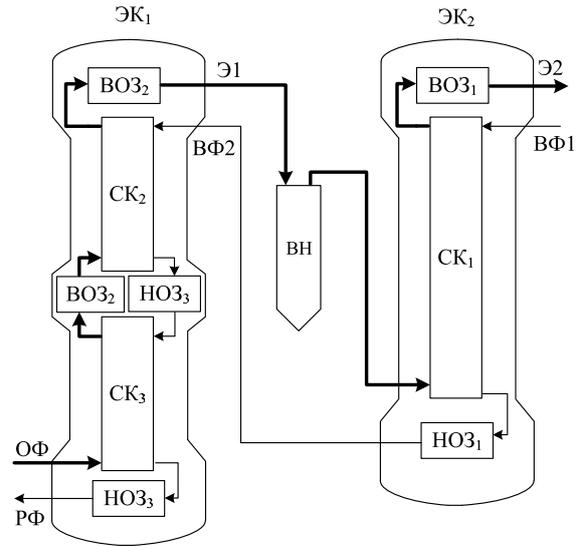


Рис. 4. Функциональная схема математической модели: СК – экстракционная секция; ВОЗ, НОЗ – верхняя и нижняя отстойные зоны колонн соответственно; ВН – выносной насос

Анализ информационных источников показал, что исследования в области математического моделирования процессов переработки ядерного топлива и автоматизации в настоящее время практически не ведутся. В статье [8] разработана условно непрерывная математическая модель каскада экстракционных колонн, основанная на диффузионной кинетике и позволяющая описывать переходные режимы. К сожалению, в статье содержится недостаточно сведений, которые позволили бы реализовать и исследовать аналогичную динамическую модель для целей автоматизации процесса. В ранее выполненных работах [9–11] представлены результаты исследований, включая исследование технологических процессов экстракции/реэкстракции компонентов ядерного топлива как объектов управления; разработку математических и компьютерных моделей процессов экстракции/реэкстракции; синтез систем управления с применением компьютерного моделирования; разработку алгоритмов управления в составе АСУ ТП радиохимического производства.

В статьях [9, 10] представлена математическая модель экстракционного процесса, не учитывающая влияние распределения азотной кислоты на процесс экстракции урана, распределения урана на процесс экстракции урана, поверхности капель на процесс экстракции. Также в модели [10] не учитывается экстракция азотной кислоты и целевых микрокомпонентов. Кроме того в работах [9, 11] экстракционная зона колонны делится на такие ячейки, объем которых соответствует ступени извлечения (или теоретической тарелке), где устанавливается равновесие. Т. е. неравновесный экстракционный процесс моделируется как статический. Такие допущения являются достаточно грубыми, особенно для многокомпонентных систем, так как экстрагируемым компонентам могут соответствовать ступени различной высоты [7].

В настоящей работе модель экстракционной секции (СК) основана на расчете диффузионной кинетики массопереноса. Учитывается только диффузионная кинетика, когда скорость процесса определяется скоростью диффузии к границе раздела фаз и от нее. В общем случае массопередача может быть рассчитана с использованием стадии молекулярной диффузии в слое, примыкающем к границе раздела фаз.

Для расчета профилей концентраций секция разбивается на n сечений – ячеек, в которых присутствуют две несмешиваемые фазы (дисперсная и сплошная), при расчете концентраций k компонентов внутри фаз используется подход идеального перемешивания. Скорость перехода компонентом границы раздела фаз в этом случае принимается больше скорости доставки – отвода. При этом равновесное состояние на границе раздела фаз в каком-либо i -м сечении колонны для j -й компоненты при массопереносе будет описываться уравнением

$$\alpha_{i,j} = \frac{C_{y_{i,j}} + \Delta C_{y_{i,j}}}{C_{x_{i,j}} - \Delta C_{x_{i,j}}} = \frac{C_{y_{i,j}}}{C_{x_{i,j}}}, \quad (1)$$

где $C_{y_{i,j}}$, $C_{x_{i,j}}$ – равновесные концентрации экстрагируемого компонента на границе раздела фаз для органической и водной фаз; $\Delta C_{y_{i,j}}$; $\Delta C_{x_{i,j}}$ – концентрационные напоры в органической и водной фазах; $C_{y_{i,j}}$, $C_{x_{i,j}}$ – концентрации компонента в глубине органической и водной фаз для выбранного сечения; $\alpha_{i,j}$ – коэффициент распределения.

Концентрации на границе раздела фаз определяются выражением (1) и могут отличаться от концентраций внутри фаз. В i -й ячейке капли дисперсной фазы представлены сферической формой равного диаметра d_i и равномерно распределены в сплошной фазе. Расчет распределения концентраций компонентов по высоте колонны осуществляется в два этапа: в стационарном режиме (в условиях установившегося гидродинамического режима) и в динамическом режиме.

Расчет стационарного распределения концентраций компонентов осуществляется решением ($n \cdot k$) систем из двух уравнений для i -й ячейки, j -го компонента. Первое уравнение описывает молекулярную диффузию j -го компонента в слое, примыкающем к границе раздела фаз [5] без учета продольного перемешивания, а второе уравнение – материальный баланс в ячейке:

$$\begin{cases} C_{y_{i+1,j}} = \\ = C_{y_{i,j}} \exp \left[-K_{до\ i,j} \Delta K \frac{F_{к_i}}{V_{к_i}} \frac{\alpha_{i,j} - K_{i,j}}{\alpha_{i,j} + \Delta K} \frac{L S \Omega}{Qx} \right], \\ C_{x_{i+1,j}} = \frac{C_{x_{i,j}} Qx + C_{y_{i+1,j}} Qy - C_{y_{i,j}} Qy}{Qx}, \\ i = 1 \dots n, j = 1 \dots k, \end{cases}$$

где $C_{x_{i,j}}$, $C_{y_{i,j}}$ – концентрация j -го компонента внутри водной и органических фаз i -й ячейки; L – расстояние между сечениями (высота ячейки); S – сечение ячейки (колонны); Ω – задержка диспер-

сной фазы [13. С. 13]; Qx , Qy – объемная скорость дисперсной и сплошной фаз в колонне; $F_{к_i}$, $V_{к_i}$ – поверхность и объем капли дисперсной фазы, $\alpha_{i,j}$ – коэффициент распределения j -го компонента в i -й ячейке; $K_{до\ i,j}$, $K_{дв\ i,j}$ – коэффициент диффузии $D_{i,j}$, отнесенный к толщине слоя δ для органической и водной фаз, $\Delta K = \frac{K_{дв\ i,j}}{K_{до\ i,j}}$.

В общем случае коэффициент диффузии D зависит от температуры жидкости в колонне и может быть разным в ячейках. В широком интервале температур эта зависимость описывается уравнением Аррениуса

$$D_{i,j} = A_j e^{-\frac{E_{a_j}}{KT_i}},$$

где A_j – характеризует частоту столкновений реагирующих молекул j -го компонента; K – постоянная Больцмана, E_{a_j} – энергия активации для молекул j -го компонента; T_i – температура жидкости в колонне в i -й ячейке.

В общем случае коэффициент распределения $\alpha_{i,j}$ зависит от концентрации экстрагируемого компонента в дисперсной фазе $C_{x_{i,j}}$, концентрации азотной кислоты $C_{x_{i,a}}$ в i -й ячейке, концентрации основного компонента (урана) $C_{x_{i,u}}$ в i -й ячейке. Коэффициент распределения $\alpha_{i,u}$ для урана при постоянной температуре 40 °С может быть аппроксимирован выражением [12]

$$\alpha_{i,u} = \frac{4,36 C_{ТБФ} (1 - e^{-3,8 \cdot 10^{-3} (C_{x_{i,a}})^{0,5} C_{x_{i,u}}})}{C_{x_{i,u}}},$$

где $C_{ТБФ}$ – объемная концентрация ТБФ в сплошной органической фазе, %.

Аналогичным образом получено выражение коэффициента распределения для HNO_3 .

В условиях неустановившегося гидродинамического режима экстракционной колонны расход водной фазы может быть не равен расходам в ячейках $Qx_{i,j}$. Расход и объем дисперсной фазы определяется скоростью движения капель Ux_i , которая рассчитывается в соответствии с формулами, приведенными в [13].

Для повышения сходимости решения системы дифференциальных уравнений модели динамическую связь между выходным и входным расходами дисперсной фазы можно реализовать с помощью дифференциального уравнения

$$\frac{dQx_{i+1}(t)}{dt} = \frac{Qx_i(t) - Qx_{i+1}(t)}{Tu_i},$$

где $Tu_i = L/Ux_i$ – постоянная времени задержки дисперсной фазы. При таком подходе в стационарном режиме работы колонны всегда будет выполняться равенство $Qx_{i+1} = Qx_i$.

В свою очередь динамическая связь объема дисперсной фазы Vx_i с расходом реализуется выражением

$$\frac{dVx_i(t)}{dt} = Qx_i(t) - Qx_{i+1}(t).$$

С учетом $dVy_i/dt = -dVx_i/dt$ расход сплошной фазы в i -ой ячейке пересчитывается по выражению

$$Qy_i^* = Qy_{i+1} + \frac{dVx_i}{dt}.$$

В отличие от работ [9–11] для моделирования неравновесного экстракционного процесса предлагается решать систему дифференциальных уравнений для каждой ячейки (рис. 5)

$$\begin{cases} \frac{d(mx_{i,j}(t))}{dt} = \\ = Cx_{i,j}(t)Qx_i(t) - \\ - Cx_{i+1,j}(t)Qx_{i+1}(t) - Gx_{i,j}(t), \\ \frac{d(my_{i,j}(t))}{dt} = \\ = Cy_{i+1,j}(t)Qy(t) - Cy_{i,j}(t)Qy(t) + Gx_{i,j}(t), \\ i = 1 \dots n, j = 1 \dots k, \end{cases} \quad (2)$$

где $Gx_{i,j}$ – массовый поток за счет диффузии молекул j -го компонента в i -й ячейке [13]

$$Gx_{i,j} = K_{дв,i,j} Cx_{i,j} \frac{\alpha_{i,j} - K_{i,j} LSF_{k,i} \Omega_i}{\alpha_{i,j} + \Delta K} \frac{1}{V_{k,i}}. \quad (3)$$

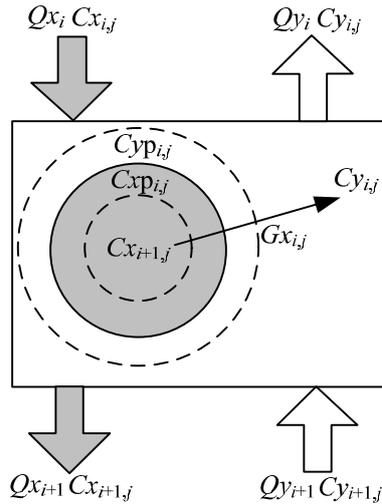


Рис. 5. Структурная схема экстракционной ячейки

Концентрации компонентов рассчитываются через массы компонентов и соответствующие объемы. Решая совместно систему дифференциальных уравнений для n ячеек и k компонентов, по-

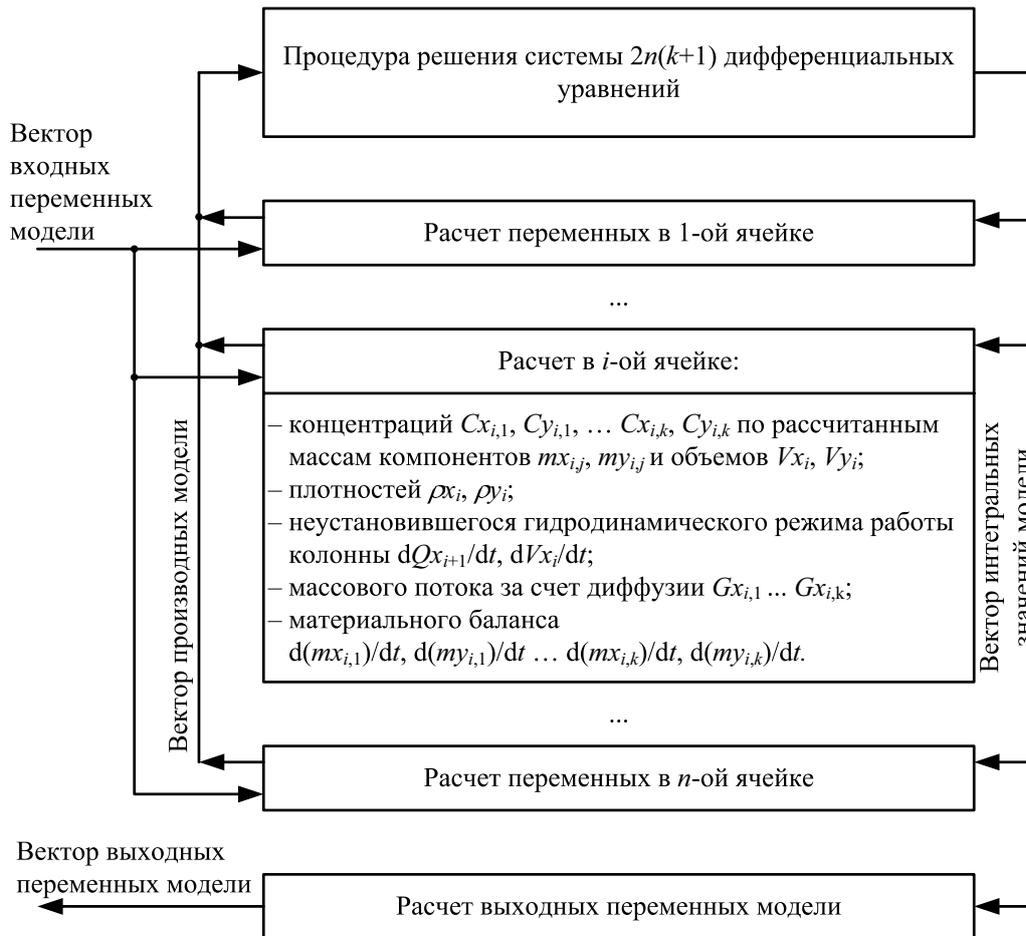
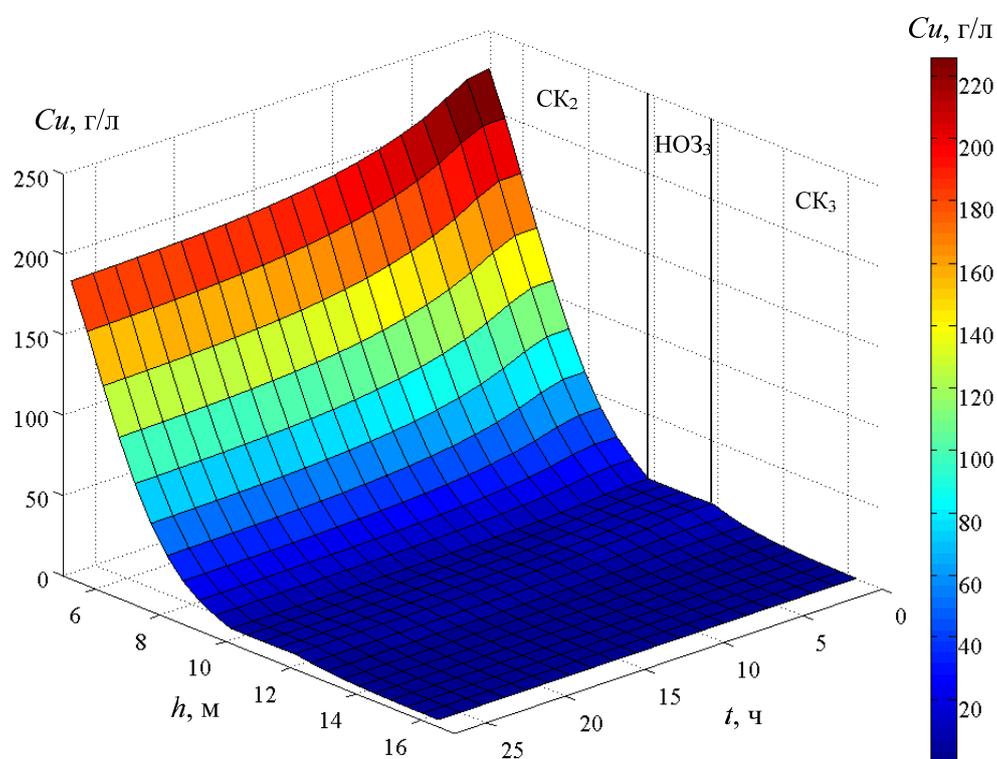
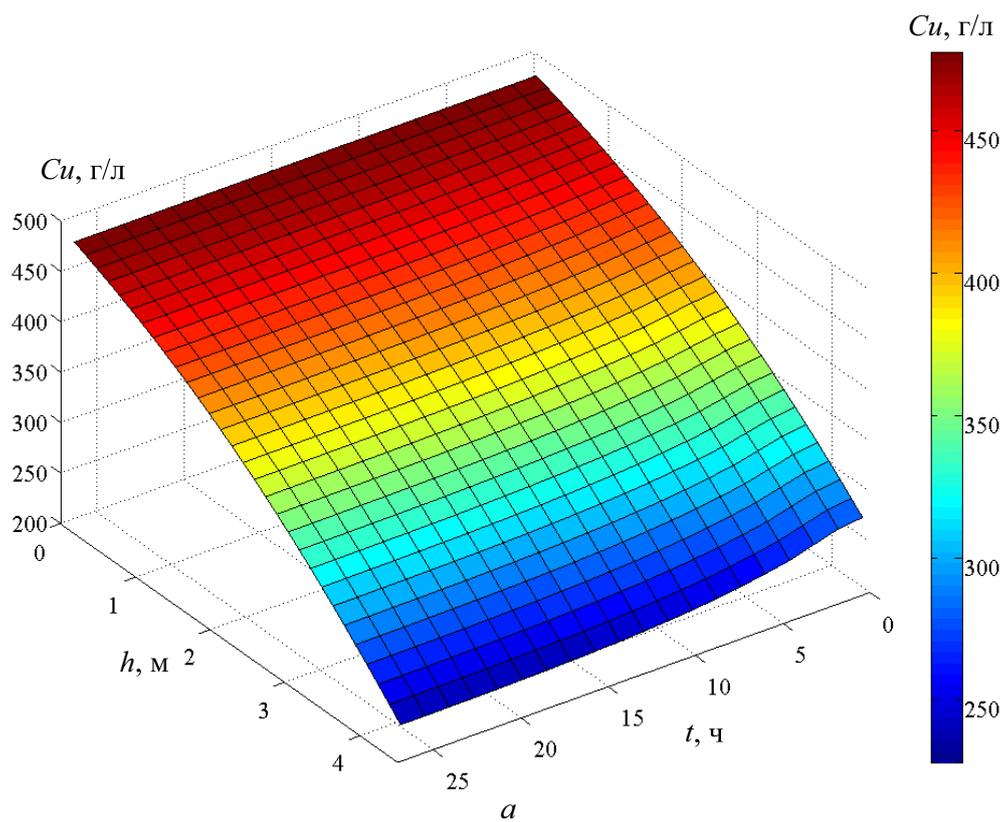


Рис. 6. Алгоритм расчета динамической модели



б

Рис. 7. Изменение профиля концентрации урана Cu в дисперсной фазе: а) второй; б) головной экстракционной колонны при 5%-м изменении расхода водной фазы

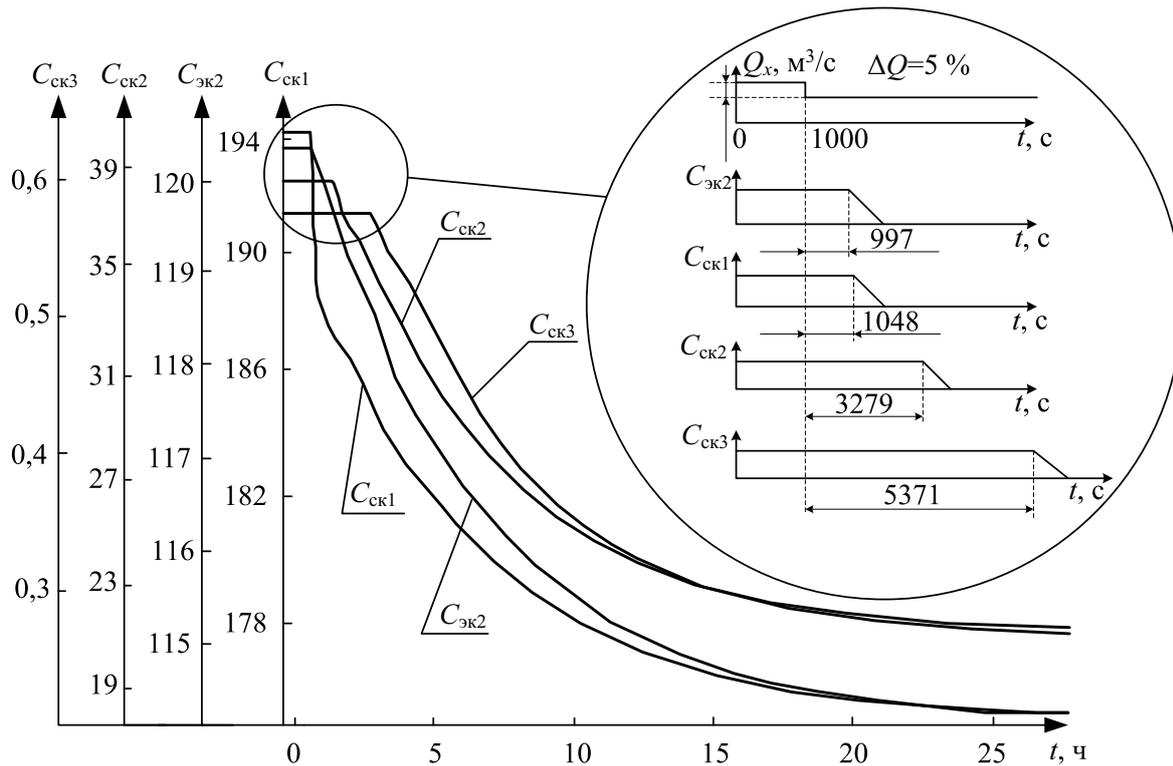


Рис. 8. Реакция на 5%-е изменение расхода водной фазы концентраций урана в экстракте ($C_{эк2}$), г/л и центрах экстракционных зон ($C_{ск1}$, $C_{ск2}$, $C_{ск3}$), г/л

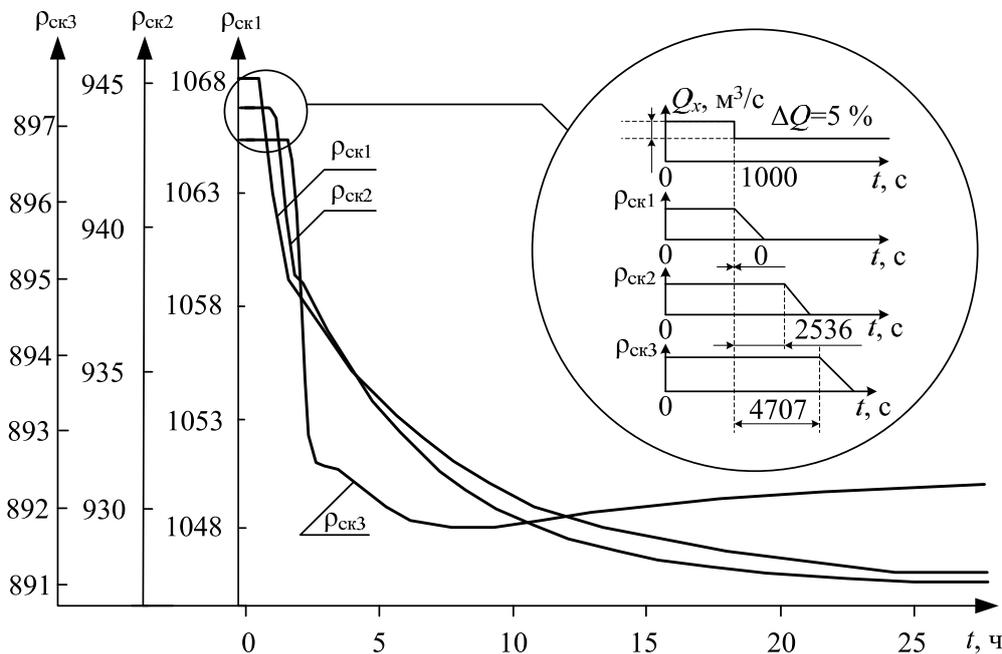


Рис. 9. Реакция на 5%-е изменение расхода водной фазы средней плотности экстракционных зон ($\rho_{ск1}$, $\rho_{ск2}$, $\rho_{ск3}$), г/л

строенную на основе выражений (2) и (3) можно рассчитывать пространственно-временные зависимости концентраций компонентов в зависимости от входных расходов, параметров потоков, геометрии колонны и других параметров и переменных. Обобщенная схема алгоритма расчетов программы динамической модели многокомпо-

нентного неравновесного экстракционного процесса в экстракционной секции представлена на рис. 6.

Модели ВОЗ и НОЗ, а также емкости ВН основаны на разбиении их объемов на элементарные ячейки, концентрации в которых находятся в соответствии с выражением

$$\frac{dC_{i+1}(t)}{dt} = \frac{C_i(t) - C_{i+1}(t)}{T_v},$$

где $T_v = V/(n_1 \cdot Q)$ – постоянная времени; C – концентрация компонента в зоне; n_1 – количество ячеек, на которые разбивается зона; Q – расход фазы, находящейся в зоне.

Адекватность разработанной модели неравновесной экстракции была проверена на колонных аппаратах установки по переработке облученного ядерного топлива РХЗ ОАО «СХК». Отсутствие принципиальных различий между рассматриваемой системой колонн и аппаратами, на которых проводилась верификация, позволяет судить о достоверности результатов моделирования аппаратов установки по переработке урановых концентратов.

Динамическая модель системы колонн реализована в виде программы в прикладном пакете «Моделирование в технических устройствах» (МВТУ), предназначенном для детального исследования и анализа нестационарных процессов в системах автоматического управления [14]. Программа позволяет рассчитывать концентрационные профили по высоте колонн в динамике при экстракции компонентов ядерного топлива раствором ТБФ в керосине. В качестве компонентов учитываются уран(VI) и азотная кислота. Результаты моделирования представлены на рис. 7–9.

Обсуждение результатов

Анализ динамики профилей концентраций показывает, что внесение изменений в технологическую схему каскада обеспечивает более эффективное извлечение урана, однако затрудняет управление ввиду повышения инерционности и запаздывания обобщенного объекта управления. Фронт концентрации урана находится внизу зоны СК2, поэтому можно предположить, что для разрабатываемой системы автоматизированного управления наиболее важное значение будут иметь датчики, расположенные в этой зоне.

Анализ времени транспортного запаздывания моделируемых показателей средней плотности в экстракционных зонах и концентрации урана в се-

редине этих зон при ступенчатом изменении расхода водной фазы позволяет сделать вывод о целесообразности установки (расконсервирования) датчиков ЗДФ, как обладающих меньшими задержками в каждой экстракционной зоне. Анализ переходных процессов позволил выделить «быструю» и «медленную» части ТОО, что дает возможность синтезировать каскадную многоконтурную систему управления.

Для дальнейшей разработки системы автоматизированного управления коллективом авторов составлено техническое задание на установку и подключение контрольно-измерительных приборов для управления процессом экстракции компонентов ядерного топлива в системе первой и второй колонн установки по переработке урановых концентратов РХЗ ОАО «СХК», что даст дополнительную возможность проверки модели системы колонн на адекватность. На основе разработанной модели составлены рекомендации по улучшению технологии очистки в экстракционном каскаде. Также динамическая модель необходима при синтезе, анализе и компьютерных испытаниях системы автоматического управления сдвоенной колонной установки по переработке урановых концентратов РХЗ ОАО «СХК».

Выводы

Разработана динамическая модель неравновесного экстракционного процесса в колонных аппаратах, позволяющая рассчитывать концентрационные профили распределяющихся компонентов по высоте колонны в динамике в зависимости от входных переменных. Модель реализована в программном пакете МВТУ. Рассчитана динамика экстракции урана и азотной кислоты раствором трибутилфосфата в керосине. Математическая модель и программа могут быть использованы для решения задач автоматизации и оптимизации технологических процессов водно-экстракционной переработки компонентов ядерного топлива.

Работа поддержана грантом Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. по направлению «Радиохимия. Химия высоких энергий».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение концентратов, чистых соединений и преобразование урана. 2008. URL: <http://nuclearenergy.ru/content/view/52/241> (дата обращения: 14.04.2010).
2. Лазарчук В.В., Шикерун Т.Г., Рябов А.С., Шамин В.И., Жиганов А.Н. Перспективы Сибирского химического комбината в увеличении объемов переработки урановых концентратов // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 5–10.
3. Носков М.Д., Истомин А.Д., Короткевич В.М., Козырев А.С., Шикерун Т.Г., Шамин В.И., Михайлова Н.А., Романов М.Е. Физико-математическая модель экстракционной переработки концентрата урана в каскаде противоточных колонн // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 10–14.
4. Козырев А.С., Шикерун Т.Г., Рябов А.С., Шамин В.И., Михайлова Н.А., Скуратова М.В. Интенсификация процессов разделения высококонцентрированных растворов уранила и тонкодисперсных твердых взвесей // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 15–19.
5. Семёнов Е.Н., Карелин А.И. Математическая модель неравновесного экстракционного процесса в колонном аппарате // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – № 9. – С. 1526–1528.
6. Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С. и др. Разработка математической модели для расчета стационарных режимов экстракционных каскадов при переработке ОЯТ АЭС с использованием ТБФ-совместимых процессов (СУПЕРПУ-РЕКС) // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – № 2. – С. 136–144.
7. Семёнов Е.Н., Карелин А.И. Особенности экстракционных процессов, реализуемых в колонном аппарате // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – № 11. – С. 1852–1854.
8. Кондаков В.М., Семенов Е.Н., Матюха В.А. и др. Математическое моделирование переходных процессов в каскаде экстрак-

- ционных колонн // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 139–146.
9. Горюнов А.Г., Ливенцов С.Н., Чурсин Ю.А. Система автоматизированного управления экстракционной колонной // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 5. – С. 35–39.
 10. Горюнов А.Г., Чурсин Ю.А., Турецков К.В. Система управления экстракционной колонной // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2009. – № 1. – С. 56–65.
 11. Горюнов А.Г., Ливенцов С.Н., Чурсин Ю.А. Разработка модели процесса многокомпонентной экстракции как объекта управления // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 5. – С. 75–80.
 12. Справочник по экстракции: в 3 т. Т. 1: Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями / под общ. ред. А.М. Розена. – М.: Атомиздат, 1976. – 600 с.
 13. Карпачева С.М., Захаров Е.И. Основы теории и расчета пульсационных колонных реакторов. – М.: Атомиздат, 1980. – 256 с.
 14. Моделирование в технических устройствах. 2009. URL: <http://mvtu.power.bmstu.ru> (дата обращения: 14.04.2010).

Поступила 16.04.2009 г.

УДК 661.489

МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ

А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, И.В. Петлин, Б.М. Травин*

Томский политехнический университет
*ОАО «Криолит», г. Кувандык, Оренбургская область
E-mail: kraydenko@tpu.ru

Проведен анализ потребления флюоритового концентрата. Описана схема производства фторида алюминия. Предложен новый способ улавливания фтороводорода на фториде аммония, рассмотрен способ получения фторида алюминия через стадию образования аммонийного криолита. Рассчитан материальный баланс фтораммонийной технологии получения фторида алюминия.

Ключевые слова:

Фторид алюминия, фторид аммония, аммонийный криолит, фтороводород, флюорит.

Key words:

Aluminium fluoride, ammonium fluoride, ammonium cryolite, fluorine hydride, fluorite.

Основным минералом-носителем фтор-иона является флюорит. Фтор входит в состав более 50 минералов, но они весьма редки, а известные их месторождения истощены или выработаны более 40 лет назад [1]. Единственным добываемым фторсодержащим минералом является флюорит CaF_2 .

Металлургические предприятия РФ в качестве флюса потребляют в год 141 тыс. т флюорита. Флюорит также используется в качестве исходного сырья для получения HF в химической (36 тыс. т); атомной промышленности (15 тыс. т); производстве алюминия (90 тыс. т) и т. д. Общий объем потребления флюорита в РФ составляет 300 тыс. т в год [2].

Предприятия компании «ОК РУСАЛ» выпускают 3,9 млн т алюминия в год [3]. На производство 1 т алюминия расходуется около 30 кг фторида алюминия [1]. Таким образом, расходуется более 100 тыс. т в год фторида алюминия; производится около 80 тыс. т в год фтороводорода или 320 тыс. т в год 25 % фтороводородной кислоты.

На ОАО «Криолит» – структурного подразделения «ОК РУСАЛ» годовое потребление флюорита составляет около 40 тыс. т.

Технологический цикл производства фторида алюминия на ОАО «Криолит» (г. Кувандык, Оренбургская область) включает следующие операции:

1. Получение HF сернокислотным разложением флюоритового концентрата.
2. Получение 25...27 % технической фтороводородной кислоты (ТФВК).
3. Очистка ТФВК от примесей (соединений кремния).
4. Производство $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ из $\text{Al}(\text{OH})_3$ и ТФВК.
5. Фильтрование, сушка, прокатка до AlF_3 .
6. Санитарная очистка отходящих газов.
7. Нейтрализация и слив отходов в шламохранилище.

Так называемая «мокрая» схема производства фторида алюминия заключается в получении грязной и разбавленной 25 % ТФВК методом абсорбционного улавливания фторсодержащих газов водой с очисткой раствора HF от H_2SiF_6 с помощью пульпы NaF и последующим взаимодействием гидроксида алюминия с фтороводородной кислотой в реакторах с мешалкой для получения пульпы $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [4].

Себестоимость производства AlF_3 по «мокрой» схеме составляет 1183 USD/т, что значительно превышает мировые цены на этот продукт. Это связано с использованием устаревшей технологии, имеющей следующие недостатки:

- 1) большой объем водных растворов;
- 2) потери фтора в виде пасты Na_2SiF_6 ;