

УДК 544.58

**ПРОТИВОТОЧНАЯ РЕЭКСТРАКЦИЯ ТОРИЯ ИЗ ДЕЗАКТИВИРУЮЩИХ
РАСТВОРОВ ТБФ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂**

А.М. Кошчев, В.Л. Виданов, З.М. Алекберов
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва

А.Ю. Шадрин

Частное учреждение «Наука и инновации», Москва

А.А. Жеребцов

АО «Прорыв», Москва

anmkoscheev@bochvar.ru

В работе исследована регенерация дезактивирующего состава на основе раствора ТБФ в СК-CO₂ и возврата экстрагента обратно в технологический цикл с целью снижения образования вторичных радиоактивных отходов. В качестве имитатора 4-х валентного плутония был использован торий. Установлены оптимальные условия проведения процесса реэкстракции тория в противоточной колонне при давлении 15 МПа и температуре 40-50 °С из 10 масс. % раствора ТБФ в СК-CO₂. Экспериментально подтверждена возможность рецикла СК-CO₂ без декомпрессии, что существенно снизит энергозатраты на проведение процесса.

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, реэкстракция, торий, трибутилфосфат, противоточная колонна.

**COUNTERCURRENT STRIPPING OF THORIUM FROM DECONTAMINATING
TBP SOLUTIONS IN SUPERCRITICAL CO₂**

A.M. Koshcheev, V.L. Vidanov, Z.M. Alekberov
JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow

A.Y. Shadrin

Science And Innovations Private Enterprise, Moscow

A.A. Zherebtcov

JSC «PRORYV», Moscow

The work investigated the regeneration of a decontamination composition based on a solution of TBP in SC-CO₂ and the return of the extractant back to the technological cycle in order to reduce the formation of secondary radioactive waste. Thorium was used as a simulator for 4-valent plutonium. Optimal

conditions for the thorium re-extraction process in a countercurrent column at a pressure of 15-20 MPa and a temperature of 40-50 °C from 10 wt. % TBP solution in SC-CO₂. The possibility of recycling SC-CO₂ without decompression has been experimentally confirmed, which will significantly reduce energy costs for the process.

Keywords: supercritical carbon dioxide, stripping, thorium, tributyl phosphate, counterflow column.

Введение

Интерес к нетрадиционным безводным или маловодным технологиям дезактивации обусловлен стремлением исключить или минимизировать образование вторичных радиоактивных отходов (РАО). Одной из таких технологий является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) – экстракционное извлечение в сверхкритические флюиды актинидов и других радионуклидов из различных матриц. В России, США, Японии, Великобритании, Франции и Корее проводятся исследования дезактивации загрязненных радионуклидами поверхностей с использованием сверхкритических флюидов и сжиженных газов, чаще всего сверхкритического CO₂ (СК-CO₂) [1].

Одно из первых сообщений о возможности экстракции ионов железа в СК-CO₂ в виде соединений с ацетилацетонатом появилось в 1989 г [2], с тех пор началось систематическое изучение по извлечению различных металлов в сверхкритические флюиды.

Основные преимущества СФЭ:

- замена дезактивирующей среды, водной или органической, на нетоксичный и негорючий сверхкритический CO₂, который может быть легко отделен от извлеченных радионуклидов декомпрессией;
- высокие коэффициенты диффузии в СК-CO₂ и его низкая вязкость, что обеспечивает высокой скоростью массообменных процессов и высокую проникающую способность дезактивирующей среды;
- высокая радиационно-химическая устойчивость CO₂;

Множество работ [1, 3, 4, 5] посвящено изучению закономерностей растворения соединений радионуклидов и экстракции комплексов радионуклидов с различными лигандами в сверхкритических флюидах из различных материалов и сред, включая процессы дезактивации. Однако на текущем этапе технологических разработок такой аспект, как обращение с отработанными СФЭ средами, глубоко не исследован. За исключением работы [6], в которой предложена сорбция радионуклидов из СК-CO₂, регенерация СК-CO₂ в основном ограничена декомпрессией.

В настоящей работе исследована возможность регенерации без декомпрессии дезактивирующего состава на основе раствора трибутилфосфата (ТБФ) в СК-CO₂ и возврата дезактивирующего состава обратно в технологический цикл с целью снижения

образования вторичных радиоактивных отходов. Для решения этой задачи предложено проводить реэкстракции актиноидов в противоточной колонне непосредственно из потока сверхкритического флюида с возможностью концентрирования удаленных радионуклидов.

Реактивы и методики измерений

Используемые в работе реактивы были квалификации не хуже ч.д.а.

Концентрацию азотной кислоты определяли потенциометрическим титрованием на автотитраторе Metler Tolloedo T90. Значения рН растворов устанавливали при помощи рН-метра Metler Tolloedo SevenMulti-A.

Высокую концентрацию тория (1-20 г/л) определяли комплексоно-метрическим титрованием с Трилоном Б [7]. Низкие концентрации тория (20-0,5 мг/л) определяли спектрофотометрическим методом с Арсеназо III [8].

Концентрацию тория в ТБФ определяли после реэкстракции водным раствором 20 г/л карбоната натрия (Na_2CO_3) и 20 г/л диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА). Отбирали аликвоту 5 мл органической фазы в центрифужную пробирку и реэкстрагировали в 3 этапа: сначала 1 мл водной фазы, далее 2 раза по 2 мл. После добавления водной фазы пробирку встряхивали, затем центрифугировали, отделяли водную фазу и собирали в отдельной пробирке. Из объединенного раствора брали аликвоту 0,5-4 мл для спектрофотометрического анализа. Установлено, что данным способом из исходного раствора ТБФ реэкстрагируется примерно 10% тория из-за наличия большого количества азотной кислоты в органической фазе, поскольку для проведения анализа использовали образцы ТБФ без разбавителя. Эффективная реэкстракция тория из данной экстракционной системы возможна в нейтральную или щелочную водную фазу [9]. Для достижения эффективной реэкстракции тория в пробирку с органической фазой и первой порцией водной фазы для нейтрализации азотной кислоты вносили Na_2CO_3 до прекращения выделения пузырьков газа. В этом случае определяемая концентрация в исходной органической фазе соответствовала расчетной концентрации тория.

Методика проведения эксперимента

В качестве имитатора 4-х валентного плутония был использован торий. Эксперименты проводили в условиях, максимально приближенных к реальным. Было учтено, что загрязнения альфа-нуклидами для среднеактивных отходов составляют – 10^2 - 10^5 кБк/кг, в соответствии с ОСПОРБ 99/2010, поэтому и в отработанном дезактивирующем составе концентрация актиноидов будет относительно небольшая, менее 50 мг/л. В настоящей работе концентрация тория в чистом ТБФ была принята

20 мг/л. В качестве дезактивирующего состава, в соответствии с данными [10], был принят раствор 10 масс. % трибутилфосфата (ТБФ) в СК-СО₂,

Имитатор отработанного дезактивирующего раствора готовили следующим образом: 2 г тория в виде нитрата растворяли в 100 мл 4-моль/л азотной кислоты и экстрагировали торий 100%-ым ТБФ при объемном соотношении водной и органической фаз, равном 1:1, в соответствии с [11]. В результате был получен раствор нитрата тория в ТБФ (19,4 г/л по торью). Из полученного раствора нитрата тория в ТБФ отбирали расчётную аликвоту и разбавляли в 1000 раз ТБФ. Приготовленный таким образом раствор тория в ТБФ растворяли в СК-СО₂ на лабораторной установке для СФЭ экстракции, схема которой представлена на рис. 1. В качестве реэкстрагирующего состава использовали раствор, содержащий Na₂CO₃ и ДТПА (по аналогии с методами регенерации растворов ТБФ в углеводородах).

На рис. 1 представлена схема установки СФ для исследования реэкстракции в противоточной колонне. Из баллона (1) диоксид углерода поступает по трубопроводу в теплообменник (3), охлаждаемый термостатом (2) до 2 °С (для сжижения газа и увеличения плотности жидкости перед подачей на насос высокого давления (5)), головки насоса также охлаждаются термостатом (2). Массовый расход диоксида углерода регулируется насосом автоматически за счет расходомера Кориолиса (4). Насос может работать в режиме поддержания либо заданного расхода, либо давления. Из насоса СО₂ поступает на преднагреватель потока (6). После нагрева флюид смешивается с потоком ТБФ, содержащего нитрат тория, подающегося жидкостным насосом высокого давления (8) из емкости (7). Далее полученный поток имитатора отработавшего дезактивирующего агента поступает в нижнюю часть противоточной колонны (9). Колонна представляет собой толстостенную трубу из нержавеющей стали внутренним диаметром 18,7 мм, внешним – 32 мм и высотой 1800 мм, внутренний объем составляет 500 мл. Колонна заполнена спирально-призматической насадкой (свободный объем составляет 475 мл). На торцевые части навинчиваются крышки из нержавеющей стали, которые имеют по два штуцера для присоединения трубопроводов через обжимные фитинги. Колонна имеет четыре независимые зоны нагрева равной длины, между зонами также имеется по одному штуцеру для присоединения трубопроводов. К штуцеру между двумя нижними зонами нагрева подключен вентиль (16) с разрывной мембраной (29 МПа). Подача реэкстрагирующего раствора осуществляется между двумя верхними зонами жидкостным насосом высокого давления (12) из емкости (11). Флюидная фаза выходит из колонны через штуцер в верхней крышке и проходит через автоматический регулятор обратного давления (АВР) (10). Насосом (5) поддерживается заданный расход флюида, а АВР поддерживает заданное давление. Данный регулятор давления представляет собой игольчатый вентиль с электроприводом, который за счет ПИД регулирования автоматически выставляет иглу в нужное положение, контролируя тем самым расход

через вентиль так, чтобы давление в системе поддерживалось на заданном уровне. АВРР снабжен нагревателем, поскольку в этом узле осуществляется дросселирование и за счет эффекта Джоуля-Томпсона происходит сильное охлаждение среды. После дросселирования смесь поступает в обогреваемый сепаратор (13), где диоксид углерода может быть испарен и отделен от жидкого ТБФ. Затем углекислый газ, проходя второй регулятор обратного давления (14) и аэрозольный фильтр (15), удаляется в вентиляцию. Водная фаза стекает вниз и за счет давления в системе выходит через штуцер в нижней крышке колонны. Поток исходящей водной фазы контролируется вручную при помощи микрометрического игольчатого вентиля (17) по скорости заполнения мерного цилиндра (18). Управление и контроль за установкой осуществляются через персональный компьютер. На анализ периодически отбирали ТБФ из сепаратора (13) и водный реэкстракт из цилиндра (18).

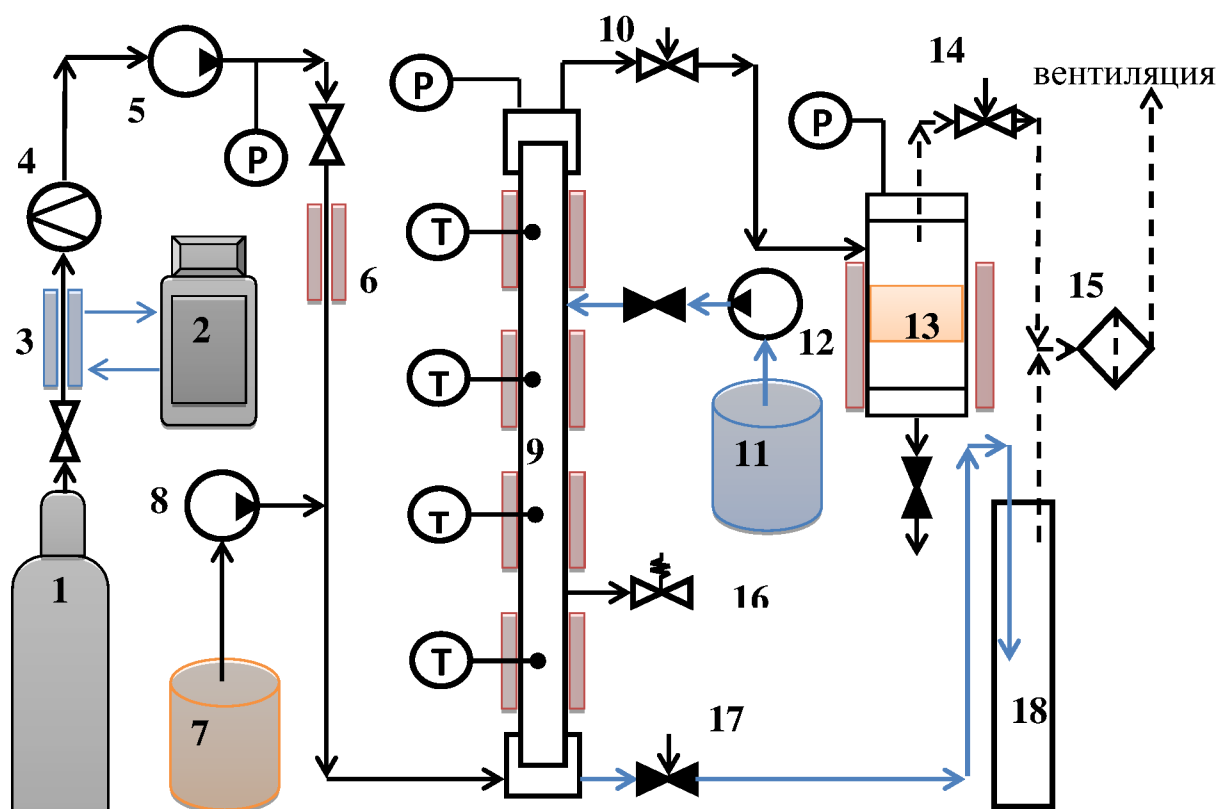


Рис. 1. Схема СФЭ реэкстракции в противоточной колонне: 1 – баллон с CO_2 , 2 – хладостат Julabo FL601, 3 – теплообменник, 4 – расходомер Кориолиса, 5 – насос Waters P-200, 6 – нагреватель потока, 7 – емкость с ТБФ, 8 – хроматографический насос Waters P-10 для соразтворителя, 9 – колонна противоточная, 10 – АВРР, 11 – емкость для реэкстрагирующего раствора, 12 – хроматографический насос для водной фазы, 13 – сепаратор, 14 – ВРР (макс давление 1,7 МПа), 15 – аэрозольный фильтр, 16 – вентиль с разрывной мембраной (29 МПа), 17 – микрометрический игольчатый вентиль, 18 – мерный цилиндр

Результаты и обсуждение

Первый эксперимент проводили при следующих параметрах: давление 10 МПа, температура 50 °С, соотношение фаз в колонне В : О (флюид) = 1:5 (расходы потоков, подаваемых на колонну: водная фаза – 5 мл/мин, ТБФ 2,5 мл/мин, СО₂ – 22,5 г/мин или 56,3 мл/мин). Длительность эксперимента – 2,5 ч. Пробы начали отбирать через 35 мин от начала подачи ТБФ. Исходная концентрация тория в ТБФ составила 19,4 мг/л. Результаты приведены на рис. 2.

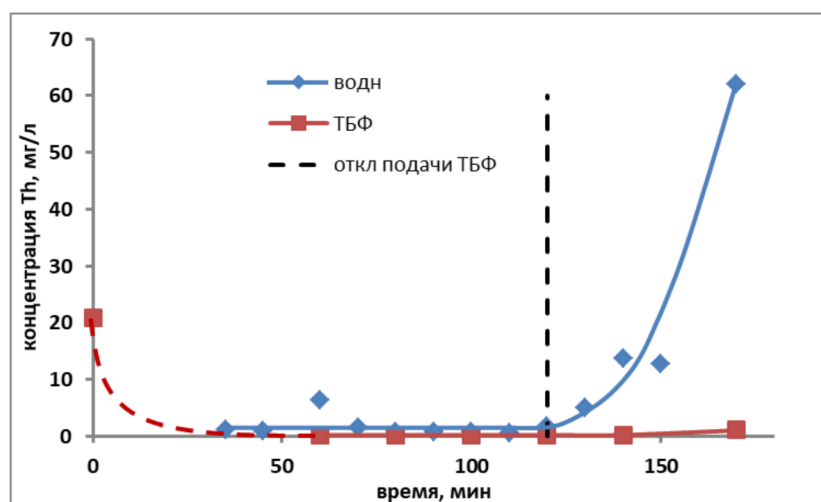


Рис. 2. Реэкстракция Th в противоточной колонне, 10 МПа, температура 50 °С, соотношение фаз В:О (флюид) = 1:5 (водная фаза – 5 мл/мин, ТБФ 2,5 мл/мин, СО₂ – 22,5 г/мин или 56,3 мл/мин). Реэкстрагирующий раствор 20 г/л ДТПА и 20 г/л Na₂CO₃

Из рис. 2 видно, что в ТБФ, отобранном из сепаратора, содержание тория ниже уровня чувствительности аналитической методики (<0,1 мг/л), т.е. торий полностью реэкстрагируется. Однако в реэкстракте его концентрация в среднем составляет ~0,8 мг/л, вместо ожидаемых 8-10 мг/л. Таким образом, из колонны выходит менее 10% от массы поступающего тория, а остальная часть задерживается. Анализ показал, что водные растворы после выхода из колонны содержат 1-0,8 моль/л азотной кислоты. В этих условиях торий в основном остается в органической фазе т.е. создается достаточно кислая среда, которая соответствует распределению тория в пользу органической фазы. После прекращения подачи ТБФ в колонну кислотность в реэкстрактах падает ниже 0,1 моль/л азотной кислоты, после этого начинает вымываться весь Th, накопившийся в колонне, и его концентрация сильно возрастает, что видно на рис. 2. При данном соотношении потоков реэкстракты закисляются, поскольку на выходе из колонны контактируют со свежей порцией органической фазы. В то же время в точке подачи водной фазы создаются условия для полной реэкстракции тория из органической фазы, что, в общей сложности, способствует его накоплению внутри установки.

Последующие эксперименты проводили, снизив концентрацию азотной кислоты в ТБФ в 2 раза и повысив концентрацию Na_2CO_3 в реэкстракционном растворе с 20 до 50 г/л. Накопления тория в колонне не наблюдалось.

На рис. 3 показан типичный концентрационный профиль процесса реэкстракции тория из потока сверхкритического флюида. Концентрация тория в собранной на выходе из колонны органической фазе была ниже 0,1 мг/л в течение всего хода эксперимента. Через 20-30 минут установка вышла на равновесный режим работы, и концентрация тория в реэкстракте стала постоянной.

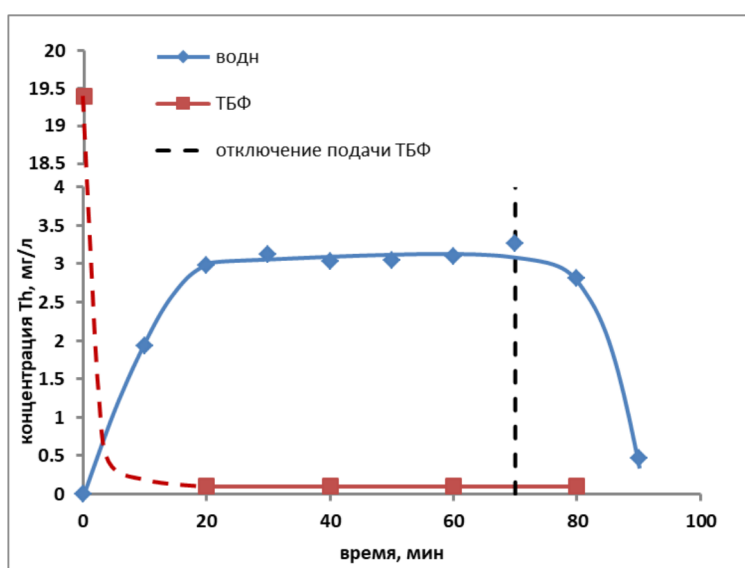


Рис. 3. Реэкстракция Th в противоточной колонне, 15 МПа, температура 50 °С, соотношение фаз В:О (флюид) = 1:2 (водная фаза – 10 мл/мин, ТБФ – 2 мл/мин, CO_2 – 18 г/мин или 25,7 мл/мин). Реэкстрагирующий раствор 20 г/л ДТПА и 50 г/л Na_2CO_3

При проверке возможности реэкстракции тория в противоточной колонне из раствора ТБФ в СК- CO_2 при различном давлении (10; 12,5; 15 МПа) и различной температуре (40, 50, 60 °С) было показано, что ни температура, ни давление не влияют на эффективность реэкстракции и что концентрационный профиль аналогичен рис. 3. Во всех перечисленных вариантах и при соотношении водной и флюидной фаз 1:2 и 1:5 после выхода установки на равновесный режим работы концентрация тория на выходе из колонны в образцах ТБФ, отделенного от флюида, составляла не более 0,1 мг/л.

Таким образом, режимы проведения процесса в первую очередь обусловлены гидродинамическими характеристиками системы. Известно, что растворимость ТБФ в СК- CO_2 сильно зависит от величины плотности флюида [9], которая в свою очередь снижается и с ростом температуры, и при понижении давления [12]. Так, например, при давлении 10 МПа и температуре 50-60 °С растворимость ТБФ составляет менее 10 % масс., что приводит к конденсации органической фазы в колонне. Эксперименты показали, для проведения реэкстракции из СК- CO_2 в противоточной колонне следует

поддерживать давление 15-20 МПа и температуру 40-50 °С для обеспечения приемлемой растворимости ТБФ и выше критической точки. Дальнейшее повышение давления будет приводить к сближению плотностей флюида [12] и реэкстракционного раствора, что отрицательно скажется на разделении фаз.

На рис. 4 показан концентрационный профиль тория при соотношении водной и флюидной фаз 1:5. В этих условиях также удалось полностью реэкстрагировать торий из ТБФ. Колебания концентрации тория в реэкстракте связаны с нестабильностью работы установки в данной конфигурации при больших расходах CO_2 , так как при дросселировании происходит периодическое перемораживание патрубка на входе в сепаратор, что приводит к периодическим скачкам давления в системе и изменению расхода реэкстракта на выходе из колонны. При соотношении фаз В:О (флюид) = 1:10 пульсация в системе увеличивается, тем не менее это не влияет на полноту реэкстракции из органической фазы.

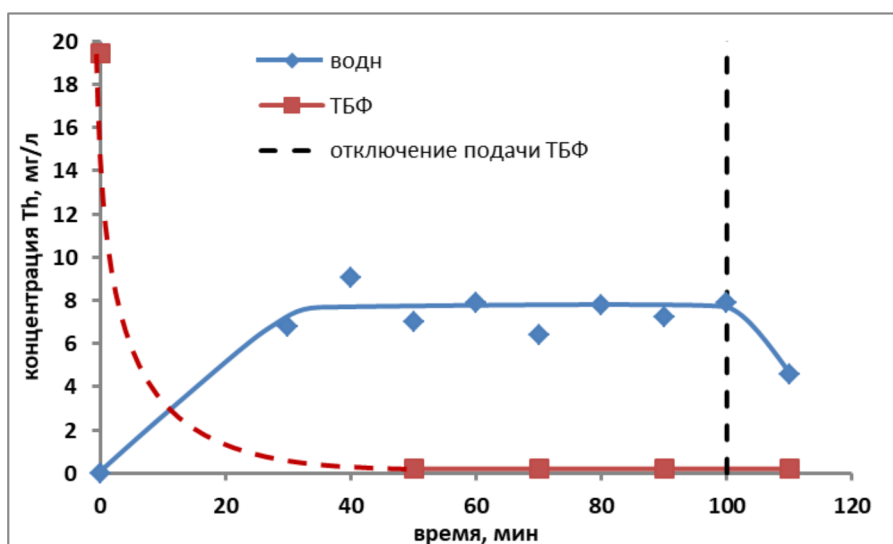


Рис. 4. Реэкстракция Th в противоточной колонне, 10 МПа, температура 50 °С, соотношение фаз В:О (флюид) = 1:5 (водная фаза – 5 мл/мин, ТБФ – 2,5 мл/мин, CO_2 – 22,5 г/мин или 56,3 мл/мин). Реэкстрагирующий раствор 20 г/л ДТПА и 50 г/л Na_2CO_3

Выводы

В результате экспериментов по реэкстракции в противоточной колонне тория из раствора 10 масс. % ТБФ в СК– CO_2 установлено, что реэкстракция тория проходит полностью в случае полной нейтрализации реэкстрагирующим раствором карбонат натрия азотной кислоты, содержащейся во флюидной фазе. Деактивирующий состав может быть отделен от тория и повторно направлен в технологический процесс без декомпрессии.

Оптимальные условия проведения процесса 15 МПа и температура 40-50 °С.

При соотношении фаз В:О = 1:10 и для 10 % раствора ТБФ в СК-СО₂ в результате регенерации дезактивирующего состава степень концентрирования составляет 10.

Экспериментально подтверждена возможность рецикла СК-СО₂ без декомпрессии, что существенно снизит энергозатраты на проведение процесса и в несколько десятков раз сократит объем вторичных РАО, в первую очередь органических.

Список литературы

1. М.Д. Самсонов, Д.Н. Шафиков, А.Ю. Шадрин. «Сверхкритическая флюидная экстракция в современной радиохимии» // *Радиохимия*, 2011, Т. 53, №2, С. 97-106.
2. J.M. Tingey, C.R. Yonker, R.D. Smith, *Spectroscopic studies of metal-chelates in supercritical fluids*, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 2140-2143.
3. Enokida, Y. *Ultrasound-Enhanced Dissolution of UO₂ in Supercritical CO₂ Containing a CO₂-Philic Complexant of Tri-n-butylphosphate and Nitric Acid* // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41. – №9. – P.2282-2286.
4. M.D. Samsonov, C.M. Wai, S.C. Lee et al. *Dissolution of uranium dioxide in supercritical fluid carbon dioxide* // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 1868-1872.
5. А.Ю. Шадрин, А.А. Мурзин, В.А. Камачев, *Дезактивация металлов, тканей и почв в среде жидкого СО₂* // *Химическая технология*, №3, 2007, С. 134-143.
6. D. Shafikov, V. Kamachev, A. Shadrin. *Sorption of radionuclides from complexone solutions in liquid CO₂* // *Radiochimica Acta*, Vol.94, №1, 2006, С. 87-90.
7. Г.Е.Каплан, Т.А.Успенская, Ю.И. Зарембо, И.В. Чирков, *Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология*, М.: Атомиздат, 1960.
8. С.Б.Саввин, *Арсенazo III методы фотометрического определения редких и актинидных элементов*, М.: Атомиздат, 1966.
9. *Справочник по экстракции. В 3-х т. Под ред. Д-ра хим.наук А.М. Розена. Т.1. Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями.* М., Атомиздат, 1976. 600 с.
10. Gupta, R.B., & Shim, J.-J. (2006). *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide (1st ed.)*. CRC Press.
11. Y Lin, NG Smart, CM Wai. *Supercritical fluid extraction of uranium and thorium from nitric acid solutions with organophosphorus reagents* // *Environ Sci Technol* 29:2706-2708, 1995.
12. ГСССД 96-86 *Таблицы стандартных справочных данных. Диоксид углерода жидкий и газообразный. Плотность, фактор сжимаемости, энтальпия, энтропия, изобарная теплоемкость, скорость звука и коэффициент объемного расширения при температурах 220...1300 К и давлениях 0,1...100 МПа.*