

УДК 53.092; 538.93; 542.61

МАТЕРИАЛЫ И ПРОБОПОДГОТОВКА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ УРАНА В СРЕДЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Б.В. Борц¹, И.Г. Гончаров¹, А.В. Мазиллов¹, С.Ф. Скоромная¹, В.И. Ткаченко^{1,2}

¹ ННЦ "Харьковский физико-технический институт"

Украина, г. Харьков, ул. Академическая, 1, 61108

E-mail: borts@kipt.kharkov.ua

² Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Украина, г. Харьков, пл. Свободы, 4, 61022

E-mail: tkachenko@kipt.kharkov.ua

Received 19 October 2012, accepted 16 November 2012

Дано описание установки сверхкритической флюидной экстракции комплексов урана в среде диоксида углерода, а также измерительного оборудования для проведения анализа исследуемых материалов. Описан метод отбора гранитов, которые используются для моделирования материалов отвалов техногенных месторождений или отработавшего ядерного топлива атомных реакторов. Дано описание метода пробоподготовки и анализа экстракта на содержание урана. На примере марок гранитов с повышенным содержанием урана показано, что методы отбора образцов исходного материала и пробоподготовки могут быть использованы для моделирования сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода комплексов урана из материалов атомной энергетики.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: установка сверхкритической флюидной экстракции, метод отбора гранитов, метод пробоподготовки, сверхкритическая флюидная экстракция.

MATERIALS AND SAMPLE PREPARATION FOR SIMULATION OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF URANIUM IN CARBON DIOXIDE MEDIUM

B.V. Borts¹, I.G. Goncharov¹, A.V. Mazilov¹, 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, 61022

A description of the installation for the supercritical fluid extraction of uranium complexes in the carbon dioxide medium, as well as instrumentation for the analysis of the test materials are presented. A method of selection of granites, which are used to modeling the material of technogen dumps of nuclear power or nuclear fuel of nuclear reactors are described. A description of the method of sample preparation and analysis of extracts on maintenance of the uranium are presented. On the example of the different kinds of granites with elevated content of the uranium it is shown that the methods of sampling and sample preparation of the starting material can be used for modeling of supercritical fluid extraction with carbon dioxide complexes of uranium from materials of nuclear power.

KEY WORDS: installation of supercritical fluid extraction, method for the selection of granites, sample preparation method, supercritical fluid extraction.

МАТЕРІАЛИ І ПРОБОПІДГОТОВКА ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ НАДКРИТИЧНОЇ ФЛЮЇДНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ УРАНУ В СЕРЕДОВИЩІ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Б.В. Борц¹, І.Г. Гончаров¹, О.В. Мазілов¹, С.Ф. Скоромна¹, В.І. Ткаченко^{1,2}

¹ ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут»,

Україна, м. Харків, вул. Академічна, 1, 61108

² Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,

Україна, м. Харків, пл. Свободи, 4, 61022

Дано опис установки надкритичної флюїдної екстракції комплексів урану в середовищі діоксиду вуглецю, а також вимірювального устаткування для проведення аналізу досліджуваних матеріалів. Описано метод відбору гранітів, які використовуються для моделювання матеріалів відвалів техногенних родовищ або відпрацьованого ядерного палива атомних реакторів. Дано опис методу пробопідготовки і аналізу екстракту на вміст урану. На прикладі марок гранітів з підвищеним вмістом урану показано, що методи відбору зразків вихідного матеріалу і пробопідготовки можуть бути використані для моделювання надкритичної флюїдної екстракції діоксидом вуглецю комплексів урану з матеріалів атомної енергетики.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: установка надкритичної флюїдної екстракції, метод відбору гранітів, метод пробопідготовки, надкритична флюїдна екстракція

Неводные, "сухие" методы экстракции, создающие минимальное количество жидких отходов, являются в последнее время предметом пристального интереса исследователей. Одним из таких методов является сверхкритическая флюидная экстракция газами (CO₂, метан, этан, пропан, этилен, пропилен, фреоны) и жидкостями (метанол, этанол, ацетон, аммиак), которые характеризуются приемлемыми критическими

температурой и давлением [1]. На фоне перечисленных сверхкритических флюидов особняком выделяется сверхкритическая вода, также являющаяся хорошим растворителем. Однако, ее критические параметры достаточно высоки (критическая температура 373,9 °С, критическое давление 220,6 МПа), и для реализации такой технологии необходимо решать сложные технические задачи.

Сверхкритическая флюидная экстракция — процесс перевода одного или нескольких предварительно подготовленных материалов в твердой или жидкой фазе в «сверхкритический газ» - флюид. Этот процесс происходит при контактировании смеси разделяемых материалов с растворителем (экстрагентом), который находится при температуре и давлении выше критических.

Использование в качестве экстрагента флюидов в сверхкритическом состоянии позволяет производить практически полную переработку исходного сырья в различных промышленных технологиях: фармацевтической, пищевой, парфюмерной, нефтехимической, и т.д.

В качестве экстрагентов наибольшее распространение получил CO_2 из-за его высокой растворяющей способности, дешевизны, доступности, нетоксичности и невысоких критических параметров (критическая температура 31,3 °С, критическое давление 7,36 МПа).

Поскольку CO_2 является составляющей атмосферного воздуха, то он может быть изъят, а затем возвращен в атмосферу без каких либо последствия для экологии. Таким образом, сверхкритический CO_2 можно считать экологически чистым растворителем.

Сверхкритический CO_2 (СК – CO_2) характеризуется более низкой (на 1-2 порядка) вязкостью по сравнению с обычными жидкостями. Его коэффициент диффузии на 2-3 порядка больше, а плотность в несколько раз меньше, чем у обычной жидкости. Растворяющая способность СК – CO_2 сильно зависит от температуры и давления, что позволяет варьированием последних обеспечить селективную экстракцию, а также значительно сократить время экстракции.

В последнее время значительный интерес ученых прикован к исследованию СФЭ – CO_2 экстракции материалов атомной энергетики (МАЭ), куда следует отнести урансодержащие минералы, материалы, содержащиеся в хвостохранилищах урандобывающих производств, урановую руду, отработавшее ядерное топливо, радионуклиды, заражающие почву Чернобыльской зоны отчуждения (Украина) или зоны отчуждения АЭС Фукусима - 1 (Япония).

Поскольку работа с радиоактивными материалами сопряжена со значительными рисками, представляется интересным использовать в качестве материалов, моделирующих МАЭ, природные урансодержащие минералы. Как показано в работах [2-5], в качестве таковых возможно использовать различные марки гранитов, как наиболее доступные и характеризующиеся высокими уровнями концентрации урана. При этом необходимо из различных марок гранитов отбирать граниты, содержащие максимальное количество урана. В этой связи интересной представляется методика определения количества излучающих радионуклидов по гамма-спектрам. После отбора гранита ключевым элементом при проведении СФЭ – CO_2 экстракции является пробоподготовка, т.е. придание экстрагируемому материалу свойства растворяться в СК – CO_2 .

Поэтому целью настоящей работы является описание методики определения количества излучающих радионуклидов по гамма-спектрам в исходном материале, а также методики пробоподготовки.

ОПИСАНИЕ, ОБЩИЙ ВИД И ПОРЯДОК РАБОТЫ УСТАНОВКИ СФЭ- CO_2

СФЭ - CO_2 – экстракция комплексов урана проводилась на установке сверхкритической флюидной экстракции СФЭ - U, внешний вид которой и блок-схема приведен на рис. 1.2. соответственно. Установка позволяет поднимать давление СК - CO_2 до 20,0 МПа, и удерживать температуру СК - CO_2 до 50 °С. Основные параметры установки приведены в таблице 1. Регулирование температуры и давления в разных местах установки обеспечивается цифровыми термостатами и баростатами, которые позволяют регулировать параметры системы в автоматическом, полуавтоматическом и ручном режимах.

При проведении экстракций был использован углекислый газ, отвечающий требованиям ГОСТ 8050-85, с объемным содержанием CO_2 99,8 %.

На установке СФЭ - U экстракция выполнялась таким образом.

Через перепускной клапан (27) диоксид углерода из баллона (1) поступает на компрессор КПВ1А (2) и далее через влагомаслоотделитель (3) и клапаны (22, 23) поступает в ресивер (5). С помощью нагревателя ресивера (6), управляемого цифровым регулятором давления (11) и температуры (14) создается рабочее давление диоксида углерода. Достигнув параметров сверхкритического состояния, СК - CO_2 поступает в реактор (17) (в котором расположено определенное количество вещества, которое экстрагируется), где происходит процесс сверхкритической экстракции. Температура флюида в экстракторе измеряется хромель-алюмелевой термопарой (14), которая введена непосредственно в объем вещества, которое исследуется, через корпус реактора с использованием специального уплотнителя. Давление СК - CO_2 в экстракторе измеряется образцовым манометром класса точности 0,2, а также цифровым баростатом, который управляет, с датчиком Honeywell (USA).

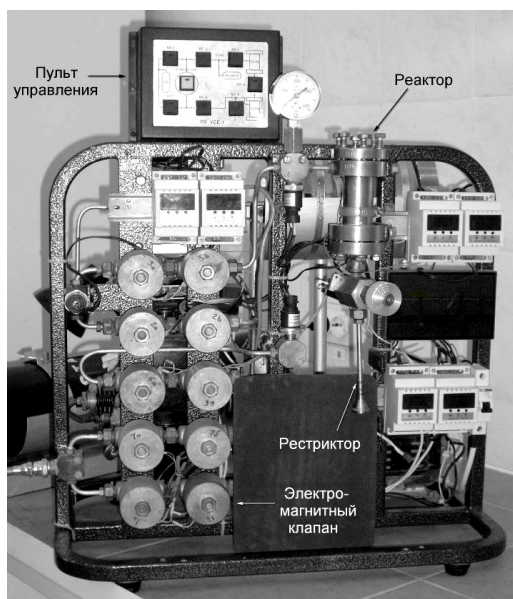


Рис. 1. Общий вид установки сверхкритической флюидной экстракции СФЭ – U

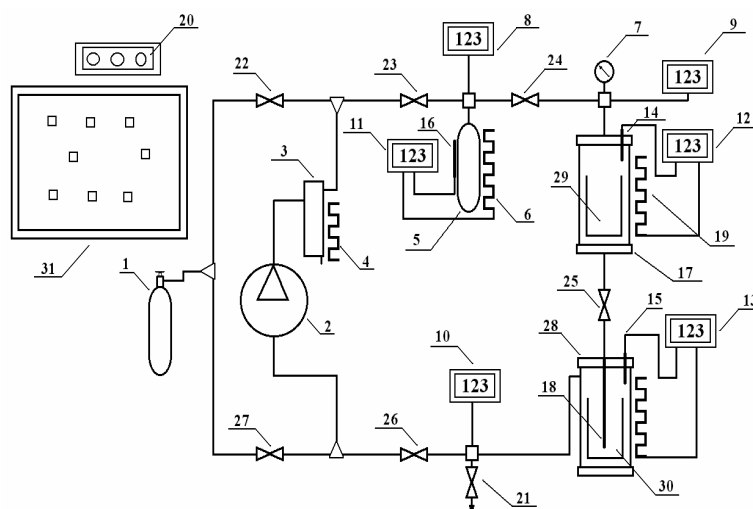


Рис. 2. Блок-схема установки СФЭ – U

1. Газовый баллон CO_2 ; 2. Компрессор КПВ1А; 3. Влагослауотделитель; 4. Нагреватель масляного фильтра; 5. Ресивер; 6. Нагреватель ресивера; 7. Манометр контрольный, стрелочный; 8-10. Датчики давления, цифровые; 11-13. Датчики температуры, цифровые; 14-16. Термопары; 17. Реактор; 18. Капиллярный рестриктор; 19. Нагреватель реактора; 20. Контрольный индикатор остаточного давления в системе; 21. Выпускной кран Маевского; 22-27. Перепускные клапаны; 28. Испаритель; 29. Проба; 30. Экстракт; 31. Блок управления.

Таблица 1.

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

Из экстрактора раствор вещества, который исследуется, в СК - CO_2 последовательно проходит через клапан (25), который обогревается, далее через капилляр, который обогревается, изготовленный из нержавеющей стали 12Х18Н10М, на выходном конце которого расположена форсунка с внутренним диаметром 50-200 мкм – рестриктор (18), где имеет место падение давления и растворитель утрачивает свою растворяющую способность. Растворенный компонент (30) вместе с диоксидом углерода, который находится в обычном состоянии (не в СК - CO_2), поступает в испаритель (28).

В зависимости от технологических заданий, оборудование позволяет, не нарушая герметичность системы, проводить неограниченное количество циклов экстракции. Для этого перекрывается доступ диоксида углерода, который поступает из испарителя, в баллон (1) за счет перекрытия электромагнитного клапана (26). В случае одноактного процесса экстракции клапан (26) перекрывается и через выпускной клапан Маевского (21) CO_2 выпускается из испарителя (18) в атмосферу.

Извлечение полученного элемента из испарителя выполняется после достижения атмосферного давления в испарителе, при этом срабатывает (гаснет) контрольный индикатор остаточного давления в системе (20). Этот же индикатор используется при промывании (вытеснения воздуха из системы) диоксидом углерода при избыточном давлении до 0,3 МПа – пороге срабатывания индикатора (20). Система температурного контроля обеспечивает точность удержания температуры ± 1 °С.

Блок управления (31) позволяет проводить работы, как в ручном, так и в полуавтоматическом режимах.

