

УДК 544.344

DOI: 10.15372/ChUR2021310

Оптимизация технологии экстракционного разделения редкоземельных и трансплутониевых элементов с помощью нового численного метода расчета химических равновесий

А. И. КОРОБЕЙНИКОВ^{1,2}, С. Н. КАЛЯКИН^{2,3}¹ФГУП “Горно-химический комбинат”,
Железногорск (Россия)

E-mail: artkormcc@gmail.com

²Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ “Красноярский научный центр СО РАН”,
Красноярск (Россия)³Сибирский федеральный университет,
Красноярск (Россия)

(Поступила 15.02.21, после доработки 08.04.21)

Аннотация

Одна из наиболее сложных задач при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) – разделение редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых элементов (ТПЭ). Это обусловлено близостью экстракционных и сорбционных свойств РЗЭ и ТПЭ. Одним из наиболее производительных промышленно апробированных способов отделения РЗЭ от ТПЭ является экстракция трибутилфосфатом (ТБФ) в присутствии комплексонов. Сложность создания эффективной технологии разделения РЗЭ и ТПЭ заключается в том, что данные элементы способны образовывать множество комплексных соединений как в водной фазе, так и в фазе экстрагента. При этом практически любое изменение в экстракционной системе (рН, тип высаливателя, концентрация целевого компонента и др.) приводит к смене доминирующих реакций и значительному изменению коэффициентов распределения. Указанные особенности поведения рассматриваемых элементов привели к тому, что эффективное проектирование технологии разделения РЗЭ и ТПЭ практически невозможно без создания многофакторной компьютерной модели процесса. Удобным элементом для представления и обработки данных при моделировании гидрометаллургических процессов служит формальная система уравнений химической термодинамики (ХТД). Основываясь на данном постулате, разработан новый специализированный численный метод для расчета состава равновесных химических систем итерационным решением формальной системы уравнений ХТД. С помощью программы, основанной на данном численном методе, проведена оптимизация технологии экстракционного разделения РЗЭ и америция.

Ключевые слова: математическое моделирование химических процессов, химическая термодинамика, экстракция, редкоземельные элементы, америций

ВВЕДЕНИЕ

За весь период эксплуатации ядерных реакторов накоплены сотни тысяч тонн отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Практически все указанное топливо содержит уран, обогащенный по изотопу U-235, а также плутоний и другие актиноиды, которые могут быть повторно использованы в качестве ядерного топлива. Отработавшее ядерное топливо служит подходя-

щим сырьем для производства изотопной продукции на основе некоторых легких радиоактивных изотопов, которые образуются в реакторе за счет деления актиноидов. Перечисленные факторы в совокупности с необходимостью сокращения объемов радиоактивных отходов делают переработку ОЯТ очень перспективным направлением.

При работе ядерных реакторов основным продуктом деления урана являются легкие ред-

коземельные элементы (РЗЭ). В этом процессе также неизбежно образуются значительные количества продуктов поглощения нейтронов – америций и другие трансплутониевые элементы (ТПЭ). Редкоземельные элементы после их извлечения из ОЯТ должны подвергаться захоронению как высокоактивные отходы со сроком контролируемого хранения около тысячи лет. Часть радиогенных РЗЭ идет на производство изотопной продукции. Трансплутониевые элементы, которые имеют намного большие периоды полураспада, чем РЗЭ, могут дожигаться в ядерных реакторах в качестве добавки к урану или плутонию.

Разделение РЗЭ и ТПЭ – одна из наиболее сложных задач фракционирования компонентов ОЯТ. Это обусловлено тем, что экстракционные и сорбционные свойства РЗЭ и ТПЭ в степени окисления +3 очень близки, а отличные от +3 устойчивые степени окисления в растворах можно получить лишь у небольшой части РЗЭ и ТПЭ. Одним из наиболее производительных промышленно апробированных способов отделения РЗЭ от ТПЭ является экстракция с трибутилфосфатом (ТБФ) в присутствии комплексонов. Комплексоны образуют с ТПЭ на 2–3 порядка более устойчивые комплексы, чем РЗЭ соответствующей группы в периодической системе, что позволяет при определенных условиях селективно экстрагировать РЗЭ.

Сложность метода обусловлена рядом факторов:

– Как правило, металлы (3+) имеют сложный экстракционный химизм. В частности, для легких РЗЭ и ТБФ известно четыре основных механизма экстракции, каждый из которых при определенных условиях может стать доминирующим [1, 2].

– При осуществлении экстракции в каждой экстракционной ячейке необходимо поддерживать строго заданную активность комплексообразующего аниона, которая неизбежно будет меняться при переходе металлов и кислот в органическую фазу.

– Элементный и изотопный состав ОЯТ может существенно меняться в зависимости от типа реактора и топлива, глубины выгорания и расположения топлива в активной зоне.

Все эти факторы приводят к тому, что проектирование процесса фракционирования и в общем всего процесса переработки ОЯТ требует активного применения сложных математических моделей. Учитывая, что используемые при переработке ОЯТ гидрометаллургические про-

цессы быстро достигают состояния химического равновесия, здесь представляется целесообразным уделить особое внимание созданию компьютерных программ для моделирования систем в состоянии термодинамического равновесия.

Стоит отметить, что сдерживающим фактором для развития методов моделирования сложных химических процессов является крайняя сложность математического моделирования в химической термодинамике (ХТД), так как любой подобный расчет представляет собой решение системы разнотипных уравнений: материального баланса, действия масс и коэффициентов активности компонентов. Подобная структура задачи не решается в общем виде аналитическим способом, и многие численные методы оказываются неэффективными [3–5].

По нашему мнению, одна из главных проблем ранее созданных алгоритмов расчета равновесий в ХТД – использование универсальных методов решения получаемых систем нелинейных уравнений, таких как метод итераций Ньютона. При этом система уравнений при нахождении равновесных концентраций всегда может быть приведена к набору уравнений всего двух видов – линейных (материального баланса) и степенных (действия масс). Уравнения действия масс также приводятся к линейным простым логарифмированием. Ввиду этого представлялось логичным разработать численный математический метод, предназначенный для эффективного решения данной задачи.

ОПИСАНИЕ РАЗРАБОТАННОГО АЛГОРИТМА

Созданный метод основывается на том, что все компоненты в равновесной химической системе могут быть поделены, в зависимости от их концентрации, на две условные группы: 1) компоненты, которые находятся в относительно высоких концентрациях, – компоненты с высокими равновесными концентрациями (КВРК); 2) все остальные компоненты, которые находятся в более низких концентрациях, – компоненты с малыми равновесными концентрациями (КМРК). Очевидно, что при расчете материального баланса пренебрежение КМРК приведет к наименьшему увеличению погрешности. Напротив, при вычислении уравнений, полученных на основе закона действующих масс, пренебрежение КВРК обычно дает наименьшую погрешность. Соответственно, при составлении уравнений материального баланса можно убрать из системы линейных алгебраических уравне-

ний (СЛАУ) концентрации КМРК, при составлении уравнений действия масс – убрать концентрации КВРК. Это позволяет получить две СЛАУ, содержащие все неизвестные.

Разработанный метод состоит из двух частей. Первая часть метода – *алгоритм выбора базиса (АВБ)* – разделяет все потенциально возможные компоненты для данной системы на КВРК и КМРК, при этом из КВРК составляется квадратная СЛАУ материального баланса, а из КМРК – квадратная СЛАУ действия масс (в логарифмической форме). После составления двух СЛАУ запускается вторая часть алгоритма – *итерационный алгоритм решения систем, состоящих из линейных и степенных уравнений (РЛСУ)*, – на каждой итерации обе СЛАУ обмениваются неизвестными между собой. Каждое неизвестное (концентрация КВРК или КМРК) вычисляется в своей СЛАУ и добавляется к другой СЛАУ в виде тривиальных уравнений $y_n(X) = X_n$, где X_n – концентрация n -го компонента (моль/л), полученная вычислением на данной итерации. Включающий обе описанные части алгоритм был назван *методом АВБ/РЛСУ*.

Как показали результаты дальнейшей работы по созданию метода АВБ/РЛСУ, в расчет могут добавляться другие уравнения ХТД (для расчета активности ионов, изменения объемов фаз, концентраций компонентов и др.), которые трансформируются в поправочные коэффициенты к константам равновесия и уравнениям материального баланса. Дальнейшее тестирование алгоритма после его реализации в виде

программы для ЭВМ показало, что данные поправочные коэффициенты могут корректироваться непосредственно при выполнении итераций, а в качестве дополнительных уравнений могут выступать любые гладкие в рассчитываемых диапазонах функции без ограничения на их сложность.

МЕТОДИКА ВЕРИФИКАЦИИ АЛГОРИТМА

С целью верификации метода АВБ/РЛСУ на его основе на языке Visual Basic for Applications (VBA) была создана прикладная программа для расчета равновесий в водных растворах и экстракционных системах (ссылка для скачивания демо-версии программы [6]). Интерфейс программы с примером готового расчета представлен на рис. 1.

На начальном этапе верификации прикладной программы проводили моделирование систем, по которым в справочной литературе имеются однозначные экспериментальные данные. На данном этапе была составлена база данных термодинамической информации, а также выбран способ расчета коэффициентов активности компонентов.

При верификации было определено, что многие константы равновесия (K_p) комплексообразования РЗЭ, указанные в [2, 7], являются концентрационными, и их применение для расчета других систем может приводить к появлению существенных отклонений. Для моделирования систем произвольного состава необходимо использовать термодинамические константы

1	№	Реагенты в вк	СВФ	Ед. изм.	Реагенты в оф	СОФ	Ед. изм.	РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА				
2	1	Al	1.5	моль/л	ТБФ	30	%	Al(NO3)3	3	ВФ	ОФ	$\sigma = C(ОФ)/C(ВФ)$
3	2	La	1	г/л				La(NO3)3	0,014397812	Объем фазы	1,969	5,035
4	3	Na3H2ДЭТПА	20	г/л				Na3H2ДЭТПА	0,086899055	Плотность, г/л	1220,5	836,1
5								ТБФ	5,47455	pH	1,49	
6										aW	0,784	
7										Al(3+), моль/л	1,5239	0,0000
8										NO3(-), моль/л	4,4764	0,0459
9										La(3+), г/л	0,1219	0,3495
10										Na(+), моль/л	0,1324	0,0000
11										H(+), моль/л	0,2622	0,0383
12										ДЭТПА(5-), моль	0,0441	0,0000
13										ТБФ, %	1,486	29,7890
14										H2O, моль/л	48,9172	0,2968
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												
22												
23												
24												
25												
26												
27												
28												
29												
30												
31												
32												

Расчет с пользовательскими настройками			
Шаг на итерации	0,15		
Количество итераций	1000		
Стартовая кислотность [H+], моль/л	0,01		
Количество итераций по H+ (pH)	7		
Точность расчета по [H+], %	0,001		

системы без комплексов	системы с комплексами	заданный равновесный pH

ДОСТУПНЫЕ РЕАГЕНТЫ				
Экстрагируемые металлы		Высаливатели		Комплексоны
Ввод	Расшифровка	Ввод	Расшифровка	Другие реагенты
La	La(NO3)3	HNO3	то же	H4ЭДТА NaOH H2O
Ce	Ce(NO3)3	LiNO3	то же	Na2H2ЭДТА NH4OH ТБФ
Pr	Pr(NO3)3	NaNO3	то же	H5ДЭТПА
Nd	Nd(NO3)3	NH4NO3	то же	Na3H2ДЭТПА
Eu	Eu(NO3)3	Ca	Ca(NO3)2	
Am	Am(NO3)3	Al	Al(NO3)3	
U	UO2(NO3)2			

Рис. 1. Интерфейс программы для расчета экстракционных равновесий.

ТАБЛИЦА 1

Термодинамические константы равновесия ($K_p(T)$) для экстракционных равновесий РЗЭ(III) и Am(III) с трибутилфосфатом (ТБФ) в парафиновых разбавителях

№	Уравнение	$\lg K_p(T)$ для указанных катионов					
		La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Eu ³⁺	Am ³⁺
1	$\text{Me}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 3\text{ТБФ} = \text{Me}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_3$	-1.98	-1.30	-0.81	-0.58	-0.10	-0.94
2	$\text{Me}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 2\text{ТБФ} + (\text{ТБФ})_2 = \text{Me}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_4$	-0.456	-0.44	-0.10	0.023	0.42	-0.42
3	$\text{Me}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 4\text{ТБФ} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ} \cdot \text{H}_2\text{O})_4$	-7.67	-7.40	-7.08	-8.22	-7.71	-8.50
4	$2\text{Me}^{3+} + 6\text{NO}_3^- + 3\text{ТБФ} + 1.5\text{H}_2\text{O} = \text{La}_2(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}_{1.5}(\text{ТБФ})_3$	-4.38	-4.10	-4.00	-3.74	-3.2	-

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические константы равновесия ($K_p(T)$) для комплексообразования катионов в водном растворе

№	Уравнение	$\lg K_p(T)$ для указанных катионов									
		NH ₄ ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Eu ³⁺	Am ³⁺	UO ₂ ²⁺
1	$\text{Me}^{Z+} + \text{NO}_3^- = \text{MeNO}_3^{Z-1}$	0.28	-0.185	-0.10	-0.88	-0.83	-0.71	-0.62	-0.38	-0.62	-0.7
2	$\text{MeNO}_3^{Z-1} + \text{NO}_3^- = \text{Me}(\text{NO}_3)_2^{Z-2}$	-	-	-0.85	-	-	-	-	-	-	-1.4
3	$\text{Me}^{Z+} + \text{OH}^- = \text{MeOH}^{Z-1}$	4.2	-0.48	9.03	3.9	4.6	[5.0]	[5.0]	[5.0]	[5.0]	9.2
4	$\text{MeOH}^{Z-1} + \text{OH}^- = \text{Me}(\text{OH})_2^{Z-2}$	-	-	9.67	-	-	-	-	-	-	8.0
5	$\text{Me}^{Z+} + \text{ЭДТА}^{4-} = \text{MeЭДТА}^{Z-4}$	н/д	1.7	16.1	15.5	16.0	16.4	16.6	17.35	17.3	10.4
6	$\text{Me}^{Z+} + \text{НЭДТА}^{3-} = \text{MeНЭДТА}^{Z-3}$	-	-	5.4	5.17	5.33	[5.47]	[5.54]	[5.78]	[5.9]	н/д
7	$\text{Me}^{Z+} + \text{ДТПА}^{5-} = \text{MeДТПА}^{Z-5}$	н/д	н/д	18.5	19.6	20.5	21.1	21.6	22.3	22.5	н/д

Примечание. н/д – нет данных; Z – заряд катиона; ЭДТА – этилендиаминтетраацетат; ДТПА – диэтилентриаминпентаацетат.

равновесия ($K_p(T)$), значения которых зависят только от температуры и не зависят от состава системы [8]. Это привело к необходимости обработки экспериментальных данных с целью вычисления $K_p(T)$, определение которых также осуществляли с помощью данной программы. В табл. 1–3 рассчитанные по экспериментальным данным значения $K_p(T)$ выделены подчеркиванием, оценочные значения $K_p(T)$ (не оказывающие существенного влияния на результат расчета) выделены квадратными скобками, взятые без корректировки справочные данные из литературных источников [1, 8–10] указаны без выделения.

На данном этапе верификации были выбраны уравнения и определены коэффициенты для расчета активности воды (a_w), ионов и нейтральных частиц, а также плотности растворов [8, 11].

Наиболее точные результаты моделирования получены с применением комбинированного способа расчета коэффициентов активности ионов (f) в водном растворе: при ионной силе $I \leq 1$ показатель f рассчитывается по формуле Дэвиса:

$$f = \left(0.2I - \frac{0.511\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} \right) Z^2 \quad (1)$$

где Z – заряд иона;

при $I > 1$ принимали, что f увеличивается обратно пропорциональной активности воды (a_w) по формуле:

$$f = 1/a_w \quad (2)$$

где a_w – значение активности воды, полученное вычислением на предыдущей итерации.

Для нейтральных (с нулевым зарядом) компонентов f также рассчитывали по формуле 2 при любом значении I . Активность компонентов в фазе экстрагента принимали равной их концентрации.

При данной методике расчета в качестве констант уравнений действия масс используются кажущиеся константы равновесия ($K_p(\text{каж})$), которые рассчитываются через термодинамические константы равновесия ($K_p(T)$) по формуле: $K_p(\text{каж}) = K_p(T) \prod_{i=1}^n f_i^m$ (3) где n – количество участвующих в равновесии компонентов; f_i – коэффициент активности i -го компонента; m – стехиометрический коэффициент i -го компонента в равновесии, который подставляется со знаком “+” или “-” для компонентов в левой или правой частях уравнения соответственно.

При участии в равновесии воды в формулу 3 вместо соответствующего f_i подставляется a_w .

ТАБЛИЦА 3

Константы равновесия ($K_p(T)$) для прочих равновесий

№	Уравнение	$\lg K_p(T)$
1	$H^+ + OH^- = H_2O$	15.74
2	$H^+ + NO_3^- = HNO_3$	-1.64
3	$2ТБФ = (ТБФ)_2$	-1.3
4	$H^+ + NO_3^- + H_2O + 2ТБФ = HNO_3 \cdot H_2O \cdot (ТБФ)_2$	-2.32
5	$H^+ + NO_3^- + ТБФ = HNO_3 \cdot ТБФ$	-0.76
6	$2H^+ + 2NO_3^- + H_2O + ТБФ = (HNO_3)_2 \cdot H_2O \cdot ТБФ$	-4.6
7	$3H^+ + 3NO_3^- + H_2O + ТБФ = (HNO_3)_3 \cdot H_2O \cdot ТБФ$	-8.62
8	$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2ТБФ = UO_2(NO_3)_2(ТБФ)_2$	1.25
9	$H^+ + ЭДТА^{4-} = НЭДТА^{3-}$	10.26
10	$H^+ + НЭДТА^{3-} = H_2ЭДТА^{2-}$	6.18
11	$H^+ + H_2ЭДТА^{2-} = H_3ЭДТА^-$	2.67
12	$H^+ + H_3ЭДТА^- = H_4ЭДТА$	2.0
13	$H^+ + H_4ЭДТА = H_5ЭДТА^+$	1.6
14	$H^+ + H_5ЭДТА^+ = H_6ЭДТА^{2+}$	0.9
15	$H^+ + ДТПА^{5-} = НДТПА^{4-}$	10.53
16	$H^+ + НДТПА^{4-} = H_2ДТПА^{3-}$	8.6
17	$H^+ + H_2ДТПА^{3-} = H_3ДТПА^{2-}$	4.26
18	$H^+ + H_3ДТПА^{2-} = H_4ДТПА^-$	2.38
19	$H^+ + H_4ДТПА^- = H_5ДТПА$	2.14
20	$H^+ + H_5ДТПА = H_6ДТПА^+$	1.70
21	$H^+ + H_6ДТПА^+ = H_7ДТПА^{2+}$	1.1

Примечание. ТБФ – трибутилфосфат; ЭДТА – этилендиаминтетраацетат; ДТПА – диэтилентриаминпентаацетат.

Изменение объемов фаз учитывали через уравнения материального баланса, которые в данном случае рассчитывались по формуле:

$$N_k = V_{ВФ} \sum_{i=1}^n C_i m_i + V_{ЭФ} \sum_{j=1}^p C_j m_j \quad (4)$$

где N_k – общее молярное количество химического k -го элементарного компонента в системе; $V_{ВФ}$ и $V_{ЭФ}$ – объемы водной и экстракционной фаз соответственно; C_i и C_j – равновесные молярные концентрации компонентов в водной и экстракционной фазах соответственно; n и p – количества участвующих в равновесии компонентов в водной и экстракционной фазах соответственно; m_i и m_j – количества атомов химического элемента или элементарного компонента в компонентах, образующихся в водной и экстракционной фазах соответственно. Элементарный компонент – ион или частица, которые рассматриваются неделимыми в данной системе и при данных условиях (например, Na^+ , UO_2^{2+} , Al^{3+} , NH_3 , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- и т. д.) и участвуют в создании всех остальных, более сложных частиц.

Ввиду того, что рассматриваемый алгоритм пока не способен учитывать окислительно-

восстановительные реакции, уравнения баланса зарядов (электронейтральности) в расчетах не применялись.

Анализ справочных значений давления насыщенного пара воды над растворами и плотностей показал, что растворы рассматриваемых веществ имеют близкие к линейным зависимости плотностей и активности воды от молярной концентрации компонента как для органической, так и водной фаз. При этом линейный характер сохраняется вплоть до близких к насыщению концентраций [11]. Расчет активности воды в зависимости от молярной концентрации производится по формуле:

$$a_w = 1 - \sum_{i=1}^n F_i C_i \quad (5)$$

где n – количество образующихся компонентов (ионов и нейтральных частиц) в водном растворе; F_i – молярный коэффициент для i -го компонента в водном растворе; C_i – молярная концентрация i -го компонента в водном растворе. Некоторые значения F для расчета активности воды представлены в табл. 4.

Для расчета плотностей и объемов фаз в разработанной программе используются моляр-

ТАБЛИЦА 4

Значения молярных коэффициентов (F) компонентов для расчета активности воды при 25 °С

Компонент	F	Компонент	F	Компонент	F
H ⁺	0.034	NH ₄ ⁺	0.024	LaЭДТА ⁻	[0.33]
OH ⁻	0	HNO ₃	0.042	CeЭДТА ⁻	[0.33]
Li ⁺	0.0517	NH ₄ NO ₃	0.032	PrЭДТА ⁻	[0.33]
Na ⁺	0.0344	LiNO ₃	0.052	NdЭДТА ⁻	[0.33]
Ca ²⁺	0.109	NaNO ₃	0.034	SmЭДТА ⁻	[0.33]
Al ³⁺	0.125	LaNO ₃ ²⁺	[0.079]	EuЭДТА ⁻	[0.33]
La ³⁺	0.079	CeNO ₃ ²⁺	[0.079]	GdЭДТА ⁻	[0.33]
Ce ³⁺	0.079	PrNO ₃ ²⁺	[0.079]	AlЭДТА ⁻	[0.37]
Pr ³⁺	0.079	NdNO ₃ ²⁺	[0.079]	AmЭДТА ⁻	[0.33]
Nd ³⁺	0.079	SmNO ₃ ²⁺	[0.079]	LaДТПА ²⁻	[0.44]
Sm ³⁺	0.079	EuNO ₃ ²⁺	[0.079]	CeДТПА ²⁻	[0.44]
Eu ³⁺	0.079	GdNO ₃ ²⁺	[0.079]	PrДТПА ²⁻	[0.44]
Gd ³⁺	0.079	AlNO ₃ ²⁺	0.125	NdДТПА ²⁻	[0.44]
UO ₂ ²⁺	0.081	Al(NO ₃) ₂ ⁺	0.125	SmДТПА ²⁻	[0.44]
Am ³⁺	0.079	UO ₂ NO ₃ ⁺	0.081	EuДТПА ²⁻	[0.44]
NO ₃ ⁻	0.008	UO ₂ (NO ₃) ₂	0.06	GdДТПА ²⁻	[0.44]
ДТПА ⁵⁻	0.4464	AmNO ₃ ²⁺	[0.079]	AlДТПА ²⁻	[0.48]
ЭДТА ⁴⁻	0.335			AmДТПА ²⁻	[0.44]

ТАБЛИЦА 5

Значения молярных объемов (V_m) и молярных масс (M) компонентов, используемые для расчета плотностей водной фазы и экстракта (на основе ТВФ) при 25 °С

Водная фаза			Экстракционная смесь		
Компонент	M , г/моль	V_m , мл/моль	Компонент	M , г/моль	V_m , мл/моль
H ⁺	1.0079	0	ТВФ	266.3	273.99
OH ⁻	17.0073	14.8	H ₂ O	18.015	17.53
H ₂ O	18.015	18.067	HNO ₃	63.013	<u>41.73</u>
Li ⁺	6.941	1.1	UO ₂ (NO ₃) ₂	394.038	<u>87.3</u>
Na ⁺	22.99	-2.4	La(NO ₃) ₃	324.920	<u>94.34</u>
Ca ²⁺	40.08	-14	Ce(NO ₃) ₃	326.130	[94.34]
Al ³⁺	26.98	-35	Pr(NO ₃) ₃	326.923	[94.34]
La ³⁺	138.9	<u>-17.75</u>	Nd(NO ₃) ₃	330.255	[94.34]
Ce ³⁺	140.1	<u>-17.75</u>	Sm(NO ₃) ₃	336.375	[94.34]
Pr ³⁺	140.9	<u>-17.75</u>	Eu(NO ₃) ₃	337.980	[94.34]
Nd ³⁺	144.24	<u>-17.75</u>	Gd(NO ₃) ₃	343.265	[94.34]
Sm ³⁺	150.36	<u>-17.75</u>	Am(NO ₃) ₃	427.015	[94.34]
Eu ³⁺	151.97	<u>-17.75</u>			
Gd ³⁺	157.25	<u>-17.75</u>			
UO ₂ ²⁺	270.0	9.254			
Am ³⁺	241.0	<u>-17.75</u>			
Cm ³⁺	244.0	<u>-17.75</u>			
NO ₃ ⁻	62.01	33.5			
ДТПА ⁵⁻	388.3	446.4			
ЭДТА ⁴⁻	288.2	335			

ные объемы (V_m) компонентов. Плотность фазы (ρ) через V_m рассчитывается по формуле:

$$\rho = (1000 - \sum_{i=1}^N V_{mi} C_i) \rho_{\text{раств}} + \sum_{i=1}^N C_i M_i \quad (6)$$

где ρ – плотность фазы, г/см³; $\rho_{\text{раств}}$ – плотность растворителя, г/см³; V_{mi} – молярный объем i -го компонента, мл/моль; C_i – молярная

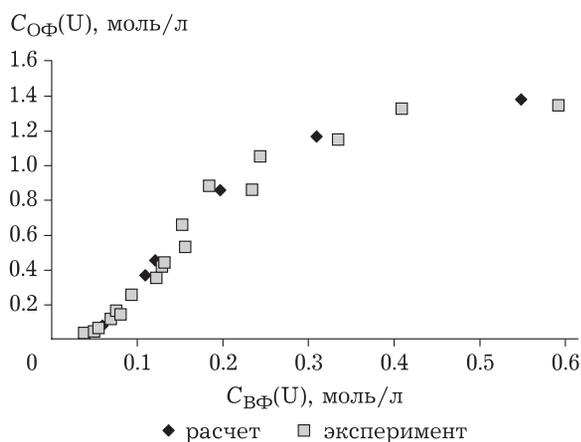


Рис. 2. Изотерма экстракции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с неразбавленным ТБФ. Экспериментальные данные взяты из табл. 13.1.1.1, стр. 392 [1]. $C_{\text{оф}}$, $C_{\text{вф}}$ – концентрации урана в органической и водной фазах соответственно.

концентрация i -го компонента в фазе, моль/л; M_i – молярная масса i -го компонента в фазе, г/моль; N – количество компонентов в системе.

Некоторые значения V_{mi} и M_i компонентов, использованные для расчета плотностей органической и водной фаз по формуле (6), приведены в табл. 5.

Как показал анализ справочных данных, коэффициенты F_i в формуле (5) и V_{mi} в формуле (6) для более сложных компонентов можно с некоторым допущением принять равными суммарным значениям для составляющих их бо-

лее простых компонентов. При этом такое допущение наиболее справедливо для компонентов, образованных за счет слабых взаимодействий (низкие K_p). Для компонентов, образованных за счет сильных взаимодействий (в данной работе для $K_p > 10$), эти значения должны определяться отдельно. В настоящее время мы проводим расчет данных параметров для более сложных компонентов с помощью создания более комплексных алгоритмов обработки экспериментальных данных.

На следующем этапе верификации провели моделирование различных систем, в частности экстракционных систем с участием HNO_3 , U, РЗЭ, Am, слабо экстрагируемых высаливателей (NH_4NO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) и ТБФ в жидких парафинах. Некоторые из результатов приведены на рис. 2 и 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ЛЕГКИХ РЗЭ И АМЕРИЦИЯ

После верификации разработанную программу применили для оптимизации процесса разделения легких РЗЭ и америция (Am).

Эксперименты по экстракции с РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) и Am (в качестве метки) в присутствии комплексонов показали, что оптимальный pH находится в диапазоне 2.0–2.5, а не 1.7–2.0, как следовало из первоначального моделирования. После внесения в расчетную систе-

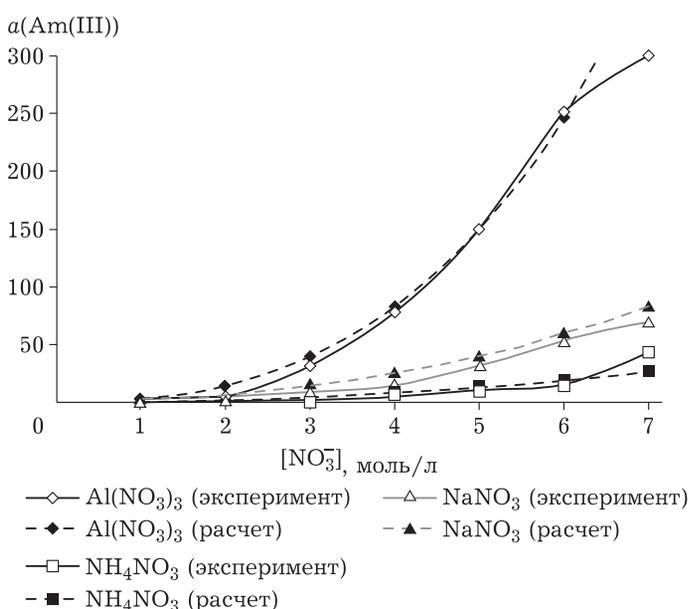


Рис. 3. Коэффициенты распределения между органической и водной фазами (а) Am(III) с чистым ТБФ в присутствии различных высаливателей. Экспериментальные данные взяты из табл. 14.3.1.3, стр. 494 [1].

му уравнений для протонирования ДТПА (см. уравнения 20 и 21 табл. 3), по аналогии с ЭДТА, и корректировки $K_p(T)$ для уравнений 15–19 табл. 3 с учетом ионной силы результаты моделирования начали хорошо коррелировать с экспериментальными данными.

Как показали эксперименты и моделирование с применением скорректированных констант, наиболее полного отделения легких РЗЭ от Am с разбавленным ТБФ (до 40 об. %) можно достичь в присутствии нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3$) и комплексообразователя ДТПА при pH 2.0–2.5. На противоточном блоке экстракторов при данных условиях должна происходить почти полная экстракция РЗЭ от La до Eu, при этом Am и Gd более чем на 70 % остаются в рафинате.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный метод расчета химических равновесий в растворах через решение формальной системы уравнений химической термодинамики АВБ/РЛСУ, включающий в себя следующие оригинальные алгоритмы:

- выбора базиса (АВБ);
- численный метод решения получаемых систем уравнений (РЛСУ);

показал высокую эффективность при решении всех типов ионных равновесий. В частности, новый метод позволяет осуществлять расчет систем, в которых возможны чувствительные к pH процессы, например комплексообразование со слабыми кислотами. Метод также пригоден для расчета гетерогенных равновесий.

Программа позволяет решать и обратную задачу – вычислять константы равновесия и термодинамические параметры компонентов раствора по экспериментальным данным.

На основе разработанного численного метода создана программа для ЭВМ для моделирования химических равновесий в гомогенных растворах и экстракционных системах.

При верификации программы моделирования экстракционных систем с U(VI) и Am(III) с использованием справочных констант равновесий получена хорошая сходимость расчетных и экспериментальных данных. Для РЗЭ(III) и ДТПА определено, что данные по константам равновесия с участием этих веществ являются неполными и частично недостоверными. Ввиду отсутствия и недостоверности части констант равно-

весия требуемые константы были вычислены по экспериментальным данным с применением разработанной программы. При верификации также был выбран способ расчета коэффициентов активности компонентов.

Проведена расчетная оптимизация процесса экстракционного разделения РЗЭ. В результате было определено, что процесс отделения РЗЭ от La до Eu с применением разбавленного ТБФ в парафинах наиболее эффективен в присутствии ДТПА и $Al(NO_3)_3$, который служит высаливателем и связывает избыток комплексона с получением его оптимальной активности. Оптимальный pH экстракционного разделения составляет 2–2.5.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 0287-2021-0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Николотова З. И., Карташова Н. А. Справочник по экстракции. Т. 1. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: Атомиздат, 1976. 600 с.
- 2 Puzikov E. A., Zilberman B. Ya., Fedorov Yu. S., Blazheva I. V., Kudinov A. S., Goletskiy N. D., Ryabkov D. V. A new approach to simulation of extraction equilibria in the PUREX process // *Solv. Ext. & Ion Exch.* 2015. Vol. 33, No. 4. С. 362–384.
- 3 Бычинский В. А., Исаев В. П., Тупицын А. А. Физико-химическое моделирование в нефтегазовой геохимии. Часть 1. Теория и методология физико-химического моделирования. Иркутск, 2004. С. 44–47 (табл. 3.1).
- 4 Удалов Ю. П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ. Учеб. пособие. СПб.: СПбГИ (ТУ), 2012.
- 5 Белов Г. В., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ им. Баумана, 2013.
- 6 www.twirpx.org [Электронный ресурс]. Коробейников А. И., Калякин С. Н. ИХХТ СО РАН. Программа для моделирования экстракционных равновесий в системах ТБФ-нитраты. Режим доступа: <https://www.twirpx.org/file/3169208> (дата обращения: 12.02.2021).
- 7 Bednarczyk L., Siekierski S. Extraction of light lanthanide nitrate by tri-*n*-butyl phosphate // *Solv. Extr. & Ion Exch.* 1989. Vol. 7, No. 2. P. 273–287.
- 8 Никольский Б. П. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М., Л.: Химия. 1965. С. 124–143, 580–585.
- 9 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1979. С. 321–326, 328–348.
- 10 Пршибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975. С. 42.
- 11 Зайцев И. Д., Асеев Г. Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочник. М.: Химия, 1988. С. 350–366.