

УДК 621.039.73

Тайурский Дмитрий Русланович,
 магистрант направления подготовки «Технологические машины и оборудование»,
 ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

Подоплелов Евгений Викторович,
 к.т.н., доцент, зав. кафедрой «Машины и аппараты химических производств»,
 ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail:
 uch_sovet@angtu.ru

Дементьев Анатолий Иванович,
 к.т.н., доцент, декан технологического факультета,
 ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail:
 anatdementev@mail.ru

УЛАВЛИВАНИЕ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА ИЗ СБРОСНЫХ ГАЗОВ

Tayurskii D.R., Podoplelov E.V., Dementev A.I.

THE CAPTURE OF URANIUM HEXAFLUORIDE FROM COLLECTED GASES

Аннотация. В работе представлен аналитический обзор способов улавливания гексафторида урана и регенерации его из сбросных газов. Рассмотрены типы и конструкции соответствующих устройств. Показаны их достоинства и недостатки. Выявлены наиболее эффективные способы, которые можно использовать при решении задачи комплексной модернизации сублиматных и разделительных производств.

Ключевые слова: гексафторид урана, улавливание, регенерация, сорбция, фторид натрия.

Abstract. The article presents an analytical review of methods for capturing uranium hexafluoride, its regeneration from waste gases. The types and designs of the corresponding devices are considered. Their advantages and disadvantages are shown. The most effective methods that can be used to solve the problem of complex modernization of sublimate and separation plants have been identified.

Keywords: uranium hexafluoride, capture, regeneration, sorption, sodium fluoride.

Атомная отрасль – это многообразное производство, включающее множество трудоёмких и энергоёмких промышленных процессов, которые совместно формируют непрерывный цикл технологических переделов, от добычи урана до окончательного захоронения радиоактивных отходов. В технологии ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) особую роль играет гексафторид урана (ГФУ). Это единственное соединение урана, которое применяется в атомной промышленности для разделения изотопов урана $^{92}\text{U}^{235}$ и $^{92}\text{U}^{238}$ методом центрифугирования.

Разделительно-сублиматный комплекс – это наиболее сложный в технологическом плане процесс во всём ЯТЦ производства урана. Специфические свойства ГФУ также в значительной степени определяют специфику аппаратного оформления фторидной технологии. В настоящее время при таком цикле ГФУ остаётся важной и неотъемлемой частью для исследования и анализа технологии производства урана. На всех этапах процесса получения и обогащения ГФУ в связи с

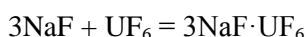
его высокой стоимостью и токсичностью требуется тщательная очистка от него сбросных газов.

Газы, выходящие из десублиматоров (конденсаторов), в большинстве случаев содержат некоторое количество ГФУ (0,05÷0,10 % мол.), в них остается также некоторое количество элементного фтора и фтороводорода [1-5]. Перед выбросом в атмосферу эти газы проходят еще одну стадию обработки, вызванную необходимостью снизить содержание ГФУ, элементного фтора и фтороводорода до предельно допустимой концентрации.

Многообразие разработанных к настоящему времени методов извлечения ГФУ из отходящих после десублимации (конденсации) газов и из вентиляционных выбросов, обусловлено различными требованиями, предъявляемыми в каждом конкретном технологическом процессе, и диктуется экономическими и санитарными требованиями. Предельно допустимая концентрация урана в воздухе рабочей зоны составляет 0,015 мг/м³.

Целью данной работы являлся анализ способов улавливания ГФУ и регенерации его из сбросных газов, нахождение оптимального варианта с точки зрения экономической целесообразности и соблюдения санитарных норм и правил для решения задач по комплексной модернизации разделительно-сублиматного производства.

Для улавливания ГФУ и очистки от фторидов натрия и продуктов деления применяют сорбционно-десорбционный цикл на гранулах фторида натрия, который образует с ГФУ комплексные соли по уравнению реакции:



При 100 °С происходит полное поглощение UF_6 фторидом натрия. Скорость процесса сорбции зависит от парциального давления UF_6 в газовой смеси, температуры, величины удельной поверхности NaF , степени насыщения сорбента ГФУ. Ёмкость сорбента (NaF) во многом зависит от его пористости. Но следует учитывать, что при высокой пористости уменьшается механическая прочность сорбента, а, следовательно, и время жизни гранул [1].

Десорбцию UF_6 проводят при температурах 350–400 °С. Отделение урана от продуктов деления основано на различии в температурах диссоциации комплексных фтористых соединений. Например, MoF_6 десорбируется при температуре 150 °С (уран в этих условиях находится в фазе сорбента) и, наоборот, NbF_5 , RuF_5 , SbF_5 практически полностью остаются на сорбенте даже при температуре 400 °С (при этом UF_6 десорбируется, переходя в газовый поток).

В качестве адсорберов для улавливания ГФУ применяются вертикальные сорбционные колонны с обогревом (рисунок 1). Технологическая цепочка, как правило, включает ряд последовательно соединённых сорбционных аппаратов. При улавливании ГФУ, обогащённого по изотопу U^{235} , аппарат должен быть выполнен в ядернобезопасном исполнении с целью исключения самопроизвольной цепной реакции. Экономические расчёты показали, что NaF в виде гранул целесообразно использовать и для улавливания ГФУ из побочных газовых потоков [2-4].

Для улавливания гексафторида урана на сульфате кальция в качестве исходного материала используется безводный технический CaSO_4 с частицами размером 0,9–1,2 мм. Улавливание происходит при комнатной

температуре в вертикальной колонне (рисунок 2), изготовленной из коррозионно-устойчивого материала (никеля, монель-металла и др.). Линейная скорость пропускаемого газа в расчёте на полное сечение колонны около 0,01 м/с, давление атмосферное [2].

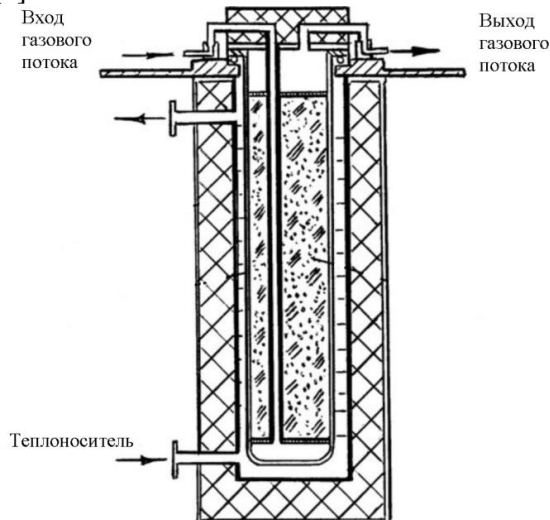


Рисунок 1 – Схема сорбционной колонны

В процессе улавливания смеси UF_6 и HF содержание UF_6 в газах снижается с 7,35 до $(2\div 8) \cdot 10^{-4}$ % мол, а HF – с 30 до 9 % мол. Ёмкость поглотителя по UF_6 равна 0,091 г/г, по HF – 0,02 г/г. Взаимодействие UF_6 с CaSO_4 протекает по уравнению реакции:

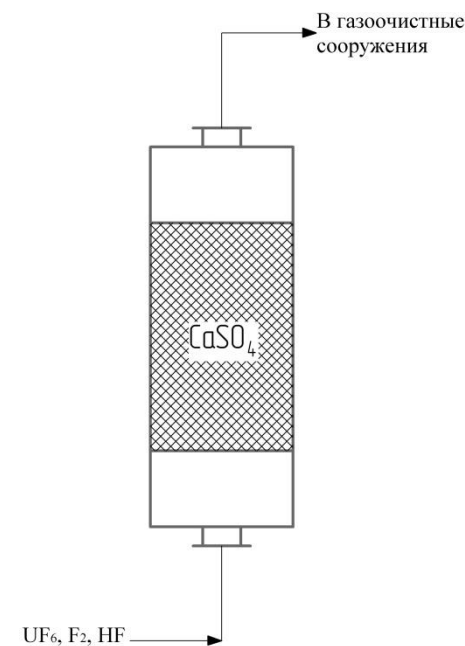


Рисунок 2 – Абсорбционная колонна

Извлечение урана из продуктов взаимодействия UF_6 и $CaSO_4$ осуществляется гидрометаллургическими способами [6-8]. Выщелачивание урана смесью H_2SO_4 и HNO_3 и последовательная промывка осадка серной кислотой и водой снижает содержание урана в поглотителе до $3,8 \cdot 10^{-3}$ % масс. Уран может быть извлечен подкисленным HNO_3 раствором трибутилфосфата в керосине. Преимуществом такого способа является то, что извлечение UF_6 из фторсодержащих газов протекает умеренно экзотермично, а извлечение урана из продуктов реакции осуществляется простым способом – выщелачиванием водой или слабым раствором кислот при комнатной температуре. Достоинством способа является комплексное улавливание фторсодержащих газов (UF_6), фтора и частично HF [2].

Улавливание гексафторида урана на кальцинированной соде. Кальцинированная сода, используемая в процессе, имеет размер частиц $0,15 \div 0,8$ мм. Поглощение ГФУ происходит в скруббере при $150 \div 200$ °С, скорость газа $0,1$ м/с, давление 50 мм.рт.ст. Для более равномерного прохождения газов через слой кальцинированной соды их подают снизу-вверх (рисунок 3).

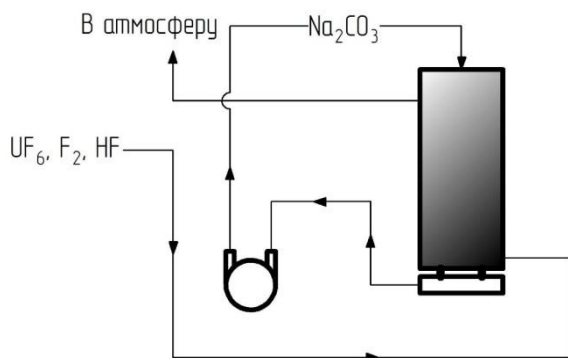
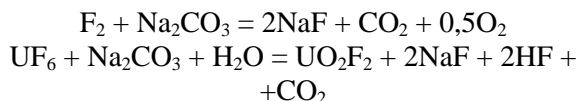


Рисунок 3 – Схема улавливания ГФУ

При содержании в исходном газе $0,25$ % мол. ГФУ обеспечивается улавливание его на $99,9$ %, ёмкость сорбента по гексафториду урана равна $0,03$ г/г, а время защитного действия слоя высотой 110 мм – 4 ч. Улавливание фторсодержащих газов осуществляется по уравнениям реакций:



Улавливание ГФУ на тетрафториде урана. Известно, что тетрафторид урана взаимодействует с ГФУ с образованием промежуточных фторидов урана U_4F_{17} , U_2F_9 и UF_5 . Равновесное давление гексафторида над указанными фторидами при 204 °С соответственно равно: $8,6 \cdot 10^{-6}$, $3,2 \cdot 10^{-5}$ и $0,13$ атм. Это позволяет значительно снизить содержание ГФУ в газовой форме в режиме периодического действия. Указанный способ улавливания ГФУ с помощью тетрафторида урана нашёл промышленное применение в технологических схемах производства UF_6 из UF_4 . Процесс осуществляется в реакторах кипящего слоя (рисунок 4). Аппарат этого типа позволяет осуществить хороший контакт фаз, получить высокие коэффициенты тепло- и массопередачи и легко осуществить температурный контроль [9-10]. Степень улавливания ГФУ в таких реакторах превышает 97 % [1, 3].

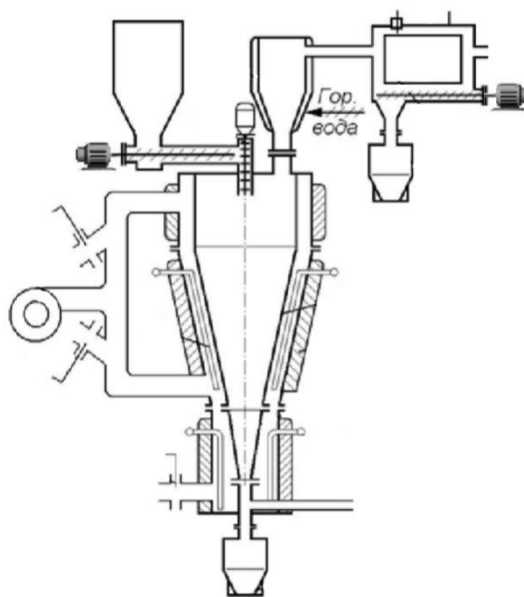


Рисунок 4 – Схема реактора кипящего слоя

Десорбция UF_6 из промежуточных фторидов в крупнотоннажном производстве затруднён, так как при умеренных температурах (320 °С) этот процесс идёт медленно, а при повышенных ($350 \div 400$ °С) наблюдается спекание и сплавление промежуточных фторидов. Экономически выгодно использовать свежий UF_4 для улавливания UF_6 , а образующиеся промежуточные фториды применять для получения из них UF_6 . При таком способе исключаются затраты на химический поглотитель и его регенерацию [1, 3].

Улавливание ГФУ на натронной извести. В качестве химического поглотителя для извлечения небольших количеств ГФУ может быть использована натронная известь (ХП-И) [11-12], применение которой обеспечивает очистку сбросных технологических газов в одну стадию от HF , F_2 и UF_6 . Улавливание ГФУ на натронной извести происходит по механизму химической сорбции. Гранулированные химические поглотители загружают в вертикальные цилиндрические колонны – адсорберы, через которые пропускают подлежащую очистке газовую смесь. Эффективность очистки достигает 90÷99,7%. Натронная известь обеспечивает значительное улавливание ГФУ из сбросных газов при линейной скорости газа в адсорбере 0,05 м/с и температуре слоя 150÷200 °С, в результате концентрация фторсодержащих элементов снижается до $1 \cdot 10^{-5}$ % мол. [3].

Достоинством этого способа является сравнительная простота процесса улавливания и возможность очистки газовых потоков, недостатком – сложность извлечения урана из поглотителя.

Таким образом, на основании проведенного обзора и анализа литературных данных показано, что для улавливания ГФУ и регенерации его из сбросных газов в основном применяют вертикальные аппараты с твердыми адсорбентами. Применение твердых адсорбентов для улавливания относительно небольших количеств ГФУ из газовых потоков привлекает особое внимание вследствие малых капитальных и эксплуатационных затрат на цикл улавливания, хотя стоимость извлечения урана из адсорбента может быть высокой. Основным недостатком, не позволяющим использовать некоторые методы в промышленных масштабах, является невозможность регенерировать образовавшиеся продукты. Однако при ситуативном использовании всех вышеперечисленных способов для окончательной надежной очистки выбрасываемых в атмосферу газов на разделительно-сублиматном производстве (в том числе и от вытяжной вентиляции цехов) в основном используются содовые скрубберы и абсорбционные установки на гранулированном фториде натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев, Г. Г. Введение в химическую технологию ядерного топлива / Г. Г. Андреев, А. Н. Дьяченко. – Томск : ТПУ (университет), 2008. – 150 с.
2. Андреев, Г. Г. Пути развития и современное состояние технологии гексафторида урана / Г. Г. Андреев. – Томск : ТПУ (университет), 2014. – 101 с.
3. Галкин, Н. П. Улавливание и переработка фторсодержащих газов / Н. П. Галкин, В. А. Зайцев, М. Б. Серегин. – Москва : Атомиздат, 1975. – 240 с.
4. Галкин, Н. П. Технология урана / Н. П. Галкин, Б. Н. Сударинов, У. Д. Верятин. – Москва : Атомиздат, 1964. – 400 с.
5. Галкин, Н. П. Химия и технология фтористых соединений урана / Н. П. Галкин. – Москва : Госатомиздат, 1961. – 349 с.
6. Тураев, Н. С. Химия и технология урана / Н. С. Тураев, И. И. Жерин. Москва : Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – 396 с.
7. Ежов, В. К. Промышленная ректификационная установка для глубокой очистки сублиматного гексафторида урана / В. К. Ежов. – Текст : непосредственный // Атомная энергия. – 2007. – Т. 103, № 5. – С. 314–317.
8. Байдали, С. А. Математическая модель производства гексафторида урана / С. А. Байдали, В. Ф. Дядик, А.С. Юрков и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315, № 2. – С. 84–90.
9. Белозеров, Б. П. Анализ процесса и аппаратуры для десублимации гексафторида урана и других летучих фторидов / Б. П. Белозеров, И. Ю. Русаков, Г. Г. Андреев и др. // Цветные металлы. – 2012. – № 1. С. 58–61.
10. Голик, В. М. Разработка масс-спектрометрической с индуктивносвязанной методики анализа гексафторида урана с хроматографическим разделением урана и примесей на колонке со смолой UTEVA / В. М. Голик, С. В. Голик, С. Л. Иванов и др. // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 2. – С. 174–181.
11. Орлов, А. А. Математическое моделирование процесса десублимации UF_6 / А. А. Орлов, С. М. Кошелев, С. Л. Вандышев и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 3. – С. 89–92.
- Раев, В. В. Определение коэффициента теплопроводности твердой фазы гексафторида урана / В. В. Раев, А. В. Сапрыгин, А. П.