

УДК: 546.161; 546.791.6; 66.074.43

Исследование химических поглотителей для обезвреживания кислых газов в системе защиты вакуумных насосов коллектора конденсационно-испарительной установки

О.Б. Громов

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
OIBGromov@bochvar.ru

Исследованы схемы защиты вакуумных насосов для откачного коллектора с использованием химического поглотителя известкового и химического поглотителя мерсеризованная древесина при давлении не выше 1,3 кПа. Показано, что обе схемы идентичны по технологическим параметрам. Доказано, что улавливание из газов фторсодержащих компонентов происходит полностью. В вакуумном масле насосов уран обнаруживают на уровне следов, а накопление фтор-иона не превышает 0,5 % по массе в течение года. Отмечается, что применение мерсеризованной древесины технологичнее, так как ее отходы можно переработать, в отличие от отходов известкового поглотителя. Предложены перспективные схемы полного обезвреживания агрессивных фторидных газов с применением изученных химических поглотителей.

Ключевые слова: разделительный завод, откачной коллектор, гексафторид урана, фтороводород, химический поглотитель, фторидный сорбент, обезвреживание газа, мерсеризованная древесина, известковый поглотитель.

Study of chemical absorbers for neutralisation of acid gases in the protection system of vacuum pumps in the condensation-evaporator unit collector

O.B. Gromov

JSC « A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow
OIBGromov@bochvar.ru

Schemes of protection of vacuum pumps of evaporation collectors using chemical absorber lime and chemical absorber mercerized wood at pressure not higher than 1,3 kPa are considered. It is shown that both schemes are identical in terms of process parameters. It is proved that the separation of fluorine components from gases is complete. Uranium is detected in the vacuum oil of pumps in trace amounts, and the accumulation of fluorine ions does not exceed 0.5% by mass during one year. It is noted that the use of mercerized wood is more technological, since its waste can be recycled, unlike the waste of lime absorber. Perspective schemes of complete neutralization of aggressive fluoride gases with application of studied chemical absorbers are offered.

Key words: separation plant, pump collector, uranium hexafluoride, hydrogen fluoride, chemical absorber, fluoride sorbent, gas neutralization, mercerized wood, lime absorber.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации производств по разделению изотопов урана образуются разнообразные побочные газовые смеси, например, газы от операций с емкостным оборудованием, содержащим UF_6 , откачные газы коллекторов КИУ (конденсационно-испарительная установка), аварийные выбросы, вентиляционные и сбросные газовые смеси и др.

Основным фторидным компонентом газов коллекторов КИУ разделительного завода, как правило, является HF , содержание которого достигает 50% по объему. В газе присутствуют другие химически активные соединения – F_2 , Cl_2 , UF_6 , WF_6 , VF_5 , PF_5 , POF_3 , SiF_4 , CrO_2F_2 и др., а также компоненты воздуха – N_2 , O_2 , CO_2 , Ar , которые попадают во внутренние полости технологического оборудования при операциях промывки емкостей воздухом или инертным газом, операциями с емкостями на коллекторе конденсации, текущего ремонта оборудования и др.

В коллекторах КИУ газы находятся под существенным разрежением, равным от 0,4 до 4 кПа. Поэтому для обеспечения работы откачных агрегатов необходимо применять рабочие жидкости с минимальным давлением насыщенного пара. Кроме того, в процессе эксплуатации вакуумных насосов необходимо контролировать их работоспособность. Состав вакуумного масла и является контрольным критерием работоспособности откачного агрегата и коллектора КИУ в целом. Как правило, применяют углеводородные масла типов VM-4 или VM-6, обладающих давлением насыщенного пара не более 0,005 и 0,0004 мм рт.ст (0,7 и 0,05 Па) соответственно. Необходимо заметить, что в некоторых случаях вынуждено применяют перфторированное масло УПИ с добавками M-1 или КС, стоимость которого в 20 раз выше. При откачке фторсодержащих газов в вакуумном масле накапливаются соединения фтора. Фториды, взаимодействуя с компонентами вакуумного масла, осмоляют его, увеличивая вязкость и плотность, что существенно сказывается на его работоспособности. Известно, что фторированные углеводороды, содержащие в своём составе углеродные цепочки с числом атомов углерода от 6 и выше, как правило, имеют более вязкую консистенцию. Кроме фторидов в масло проникает вода – продукт реакций поглотителей с фторидами, – образуя с HF высококоррозионную среду, реагирующую с конструктивными материалами внутренних полостей

вакуумных насосов, что приводит к коррозии и образованию твёрдых абразивных частиц в рабочих полостях насосов. Вакуумное масло в насосах заменяют в следующих случаях: снижение глубины откачки, затруднённый пуск насоса вследствие повышенной вязкости масла, нагрев насоса выше 80 °С из-за того же увеличения вязкости масла.

Описание штатного процесса извлечения фторидов

В КИУ разделительных заводов основную массу UF_6 из побочных технологических газовых потоков извлекают методом конденсации при температуре минус 18 – 20 °С, достигаемой с помощью погружения емкости в рассол – водный раствор $CaCl_2$. Для очистки выбросных газов от других летучих фторидов применяют метод конденсации путём охлаждения газа до температуры жидкого азота (минус 196 °С).

Газовые смеси поступают в коллекторы КИУ при давлении 3,3 – 4 кПа. Первая ступень очистки заключается в пропускании газа через две последовательно размещенные осадительные емкости, охлаждаемые жидким азотом. На этой стадии давление газа снижается до 0,4 – 1,3 кПа с уменьшением доли летучих фторидов до 5 % по объему, состоящей преимущественно из HF и F_2 . Последующее обезвреживание газа конденсацией при температуре жидкого азота при давлении 0,7 – 1,3 кПа становится неэффективным, учитывая, что молекулярный фтор при температуре жидкого азота не конденсируется. Применение в качестве хладагента других охлажденных газов, например гелия, экономически не оправдано, хотя может быть эффективным.

В настоящее время на АО «СХК» конечную конденсацию газа ведут с применением охлажденного до 135 К воздуха, получаемого в турбодетандере [1,2], исключая использование жидкого азота. Однако охлаждение откачного газа при такой высокой температуре (на 60 градусов выше температуры жидкого азота) заведомо не обеспечивает необходимое извлечение HF , не говоря о F_2 , и приводит к серьезным проблемам при эксплуатации откачных коллекторов КИУ, оснащаемых поглотительной системой защиты с применением алюмогеля [3]. Данному вопросу будет посвящено отдельное исследование.

В настоящей работе рассматривается процесс эксплуатации коллекторов КИУ с применением жидкого азота при температуре 77 К.

Опыт эксплуатации откачных групп КИУ разделительных заводов показал, что низкотемпературная конденсация не обеспечивает полного обезвреживания газа, откачиваемого вакуумными насосами после осадительных емкостей, что приводило к существенному сокращению ресурса работоспособности насосов и всех аналогичных узлов в целом [3,4].

Вследствие невозможности использования для указанных целей физических способов, необходимо применять физико-химические способы очистки откачных газов от летучих фторидов коллекторов, а именно химическое поглощение и хемосорбционное взаимодействие.

В схемах защиты вакуумных насосов коллекторов КИУ разделительного завода АО «СХК» в 80 – 90 гг. после осадительных емкостей, охлаждаемых жидким азотом, применяли химические поглотители АОА (гранулированный алюмогель, химическая основа Al_2O_3) или ХП-С (гранулированный химический поглотитель содовый, химическая основа $Na_2CO_3 + NaHCO_3$). В этот период аварийный выход вакуумных насосов из строя происходил с периодичностью от 12 до 25 агрегатов в год (до 30 % от общего количества), что можно было объяснить только неэффективностью используемых поглотите-

лей. Степень обезвреживания HF на алюмогеле составляла 40 – 70%, а на ХП-С от 20 до 40 % [3]. В результате проникновения фториона во внутренние полости вакуумных насосов вакуумное масло (ВМ-4, ВМ-6) осмолось, увеличивая вязкость вследствие фторирования входящих в его состав олефинов. Кроме того, за счёт коррозии внутренних поверхностей рабочих полостей насосов в них часто обнаруживали твёрдые частицы за счет образования сильноагрессивной среды из HF и воды, проникающих в насосы вследствие отсутствия в схемах поглотителя паров воды, которая образовывалась вследствие взаимодействия применяемых поглотителей из оксидов и карбонатов с фтороводородом.

Целью настоящей работы является изучение перспективных схем защиты вакуумных насосов коллектора КИУ, оснащённых сорбентом NaF, и сравнением эффективности последовательно совмещённых с ним химических поглотителей – мерсеризованная древесина (ХП-МД) и известковый поглотитель (ХП-И).

Оборудование, методика исследований, аналитическое обеспечение

На рис. 1 представлена блок-схема опытной установки.

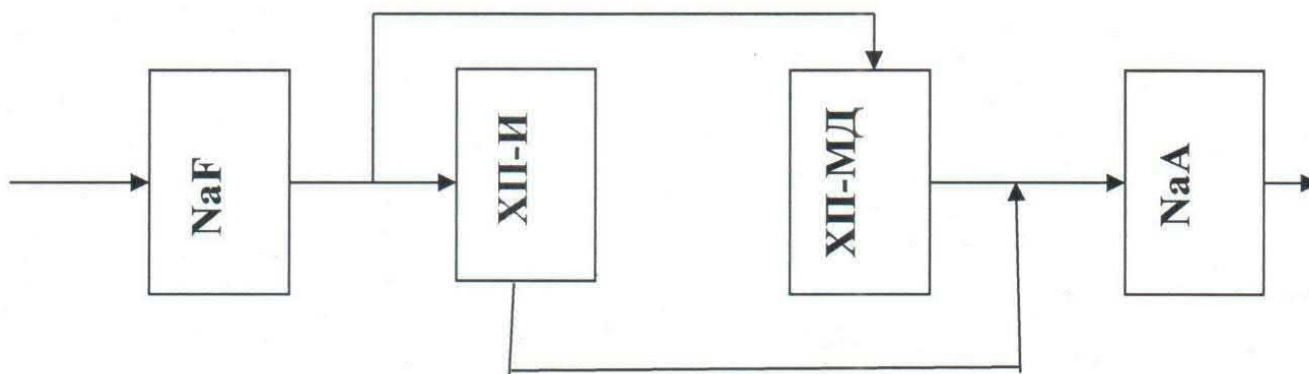


Рис. 1. Блок-схема исследовательского модуля опытной установки

В каждую колонну ($V = 150$ л) загружали сорбент или поглотитель по объёму 120 л. После цеолита типа NaA размещали металлокерамический фильтр и вакуумный насос марки АВЗ-20, на выхлопе которого предусмотрена масляная ловушка. Схема оснащена запорными вентилями различного проходного сечения в зависимости от назначения, датчиками контроля температуры и давления. При подготовке схемы для ее продувки использовали пары

жидкого азота. После каждого аппарата схемы предусмотрено устройство для отбора пробы газа. Перед испытаниями NaF в течение не менее 4 часов обрабатывали элементарным фтором при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, ХП-МД сушили при $110 - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ до содержания воды, равного 2 – 3 % по массе, ХП-И прокачивали при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, а цеолит – при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, до прекращения изменения массы, фильтр сушили при $165 - 180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Анализ газовых смесей осуществляли по

следующим индексам: уран общий, фтор общий (в пересчёте на HF), сумма молекулярных галогенов (F₂ + Cl₂), фосфор и влага с последующим пересчётом на компоненты исходной газовой смеси. Аналитический контроль содержания компонентов газов проводили по штатным аттестованным методикам предприятия.

Замену масла в насосах не проводили, а только периодически (один раз в неделю) определяли в нём уран путем отбора пробы масла объемом 100 мл с добавлением компенсирующего объема масла. Работоспособность вакуумных насосов контролировали при их запуске после отбора пробы масла.

В отличие от предыдущих исследований опытного узла защиты вакуумных насосов, изучению подвергали отдельно ХП-И и ХП-МД. Пропускание рабочей газовой смеси через последовательно расположенные поглотители ХП-И и ХП-МД (или наоборот) было исключено.

Исследования проводили в течение трёх месяцев по каждой схеме.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты исследований иллюстрируют табл. 1 и 2.

Таблица 1

Улавливание газов по схеме NaF – ХП-МД – NaA

Компонент	Содержание компонентов, % по объему				Содержание в масле вакуумного насоса, % по массе
	В исходном газе	После NaF	После ХП-МД	После NaA	
UF ₆	0,3	н/о ^{*)}	н/о	н/о	[U] = следы [Σ F] = 0,11 [H ₂ O] = 0
HF	3,2	0,1	н/о	н/о	
Σ (F ₂ + Cl ₂)	10,7	12,1 ^{**)}	< 0,01	н/о	
POF ₃	0,2	следы	н/о	н/о	
H ₂ O	н/о	н/о	0,5	н/о	

^{*)} – не обнаружено (ниже предела определения)

^{**)} – с учётом уменьшения объема газа

Таблица 2

Улавливание газов по схеме NaF – ХП-И – NaA

Компонент	Содержание компонентов, % по объему				Содержание в масле вакуумного насоса, % по массе
	В исходном газе	После NaF	После ХП-И	После NaA	
UF ₆	0,3	н/о ^{*)}	н/о	н/о	[U] = следы [Σ F] = 0,14 [H ₂ O] = 0
HF	2,9	0,2	н/о	н/о	
Σ (F ₂ + Cl ₂)	10,2	11,5 ^{**)}	0,02	н/о	
POF ₃	0,4	следы	н/о	н/о	
H ₂ O	н/о	н/о	1,5	н/о	

^{*)} – не обнаружено (ниже предела определения)

^{**)} – с учётом уменьшения объема газа

Как следует из данных табл. 1 и 2, схема с ХП-МД лучше улавливает фторсодержащие компоненты, что иллюстрирует показатель содержания суммарного фтора в вакуумном масле насосов. Однако следует признать, что обе схемы практически идентичны по своим технологическим параметрам - содержание фтор-иона, урана и воды в масле вакуумных насосов по обеим исследованным схемам практически одинаково.

Учитывая, что в масле за три месяца испытаний накопилось фтор-иона 0,11% по массе и 0,14% по массе при использовании ХП-МД и

ХП-И соответственно, за год в масле насосов содержание фтора не превысит 0,5% по массе. Такое количество фтора не окажет существенного повышения вязкости вакуумных масел типов ВМ-4 или ВМ-6, что обеспечит непрерывную безаварийную работоспособность откачных агрегатов.

Необходимо отметить, что применение ХП-МД более обосновано, т.к., кроме лучших поглотительных характеристик, технология переработки насыщенного фтором поглотителя разработана таким образом, что его объем уменьшается в 15 раз, а масса в 6 раз, а это

означает, что твердые отходы от ХП-МД минимальные и поддаются дальнейшему извлечению из них урана и фтора. Технология переработки отработавшего поглотителя ХП-И неизвестна, его объем и масса не изменятся, поэтому он будет либо направляться на складирование, либо на захоронение, как НАО (низкоактивные отходы). Однако несомненным преимуществом ХП-И является то, что это продукт освоенного промышленного производства, в то время как для получения ХП-МД необходимо создавать специальный участок.

Эффективные системы защиты

В связи с проведенными исследованиями предлагается применить на разделительных заводах несколько наиболее приемлемых с точки зрения эффективности и экономичности схем защиты вакуумных насосов коллекторов КИУ.

Схема I, предназначенная для большинства коллекторов КИУ.

Первая стадия

В качестве фторидного сорбента применяют гранулированный фторид натрия при температуре помещения. Время контакта газов с сорбентом не менее 1 с. Степень очистки газов от летучих фторидных компонентов (кроме молекулярного фтора) составляет не менее 98,0%. Суммарная ёмкость принимается равной 0,4 г/г.

Десорбцию сорбента осуществляют в две стадии: при температуре 160 – 180 °С десорбируют HF и при 350 – 380 °С десорбируют UF₆ (десорбцию UF₆ проводят не чаще одного раза в 3 – 4 года вследствие того, что уран в малом количестве проходит через стадии низкотемпературной конденсации).

Вторая стадия

Нейтрализацию газов перед вакуумными насосами осуществляют при температуре помещения на поглотителях либо ХП-МД, либо ХП-И. Насыпной вес ХП-И - 0,8 г/см³, а ХП-МД – не более 0,4 г/см³. Время контакта газа с поглотителем не менее 1 с. Ёмкость ХП-МД по фтор-иону принимается равной 0,15 г/г, а ХП-И – 0,3 г/г. Степень извлечения фтор-иона на ХП-МД равна 99,7 %, на ХП-И – 98,0%.

Третья стадия

После поглотителей рекомендуется предусмотреть установку адсорбера с цеолитом для поглощения выделяющейся влаги.

Схема II, предназначенная для газа с высоким содержанием HF.

Первая стадия

На первой стадии используют порошкообразный смешанный сорбент состава 90% LiF марки «чда» и 10 % BaF₂ марки «чда» [5]. Данный сорбент специально предназначен для селективного выделения из газа большей части HF. Суть действия состава сорбента заключается в том, что добавка 10 % по массе BaF₂ образует с HF комплексное соединение BaF₂·6HF, объёмное расширение которого составляет до 70 % – слой порошка не слеживается и как бы «дышит», в то время как объем LiF·HF практически не изменяется. Степень извлечения HF на этом сорбенте составляет не менее 80 % при ёмкости 0,4 г/г, что делает прошедший газ мало отличающимся по компонентному составу от состава большинства прочих откачных групп КИУ. Процесс десорбции ведут при температуре 250 °С.

Вторая стадия

В качестве сорбента используют порошкообразный или гранулированный NaF при температуре помещения и давлении 0,7 – 1,3 кПа. Суммарная ёмкость фторида натрия по летучим фторидам составляет 0,4 г/г. Степень извлечения уран- и фторсодержащих компонентов на каскаде LiF + NaF составляет (%): UF₆ – 99,7; HF – 98,5; PF₅ + POF₃ – 99,8; SiF₄ – около 100. Процесс десорбции UF₆ с фторида натрия ведут при температуре 375 °С, а десорбат, представляющий практически чистый UF₆, направляют для использования в основном производстве разделительного завода.

Третья стадия

На второй стадии используют химические поглотители либо ХП-И, либо, что предпочтительнее, ХП-МД. Характеристики поглотителей данной стадии смотри выше в схеме 1.

Четвёртая стадия

После поглотителей ХП-И или ХП-МД следует установить в схему цеолит типа NaA для поглощения выделяющейся влаги.

Схема III, предлагаемая для коллекторов КИУ с незначительной нагрузкой по фтор-иону.

Данная схема может состоять фактически из одной стадии, обеспечивающей гарантированную очистку откачных газов от кислых компонентов, и состоять из самого эффективного на сегодняшний день химического поглотителя типа ХП-МД. Правильно подготовленный к эксплуатации при пониженном давлении поглотитель обеспечит предотвращение попадания в вакуумный насос не только фторидных компонентов откачиваемых газов, но также и выделяющихся паров воды.

При необходимости в данной схеме допустимо размещение после поглотителя цеолита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных сравнительных испытаний схем защиты вакуумных насосов откачного коллектора КИУ при давлении не выше

1,3 кПа с применением химических поглотителей ХП-И и ХП-МД показано, что обе схемы практически идентичны по технологическим параметрам при улавливании фторсодержащих компонентов с небольшим преимуществом ХП-МД.

Доказано, что обе схемы полностью улавливают из газов все фторсодержащие компоненты, включая гексафторид урана, фтороводород и фтор, при этом накопление фтор-иона в масле вакуумных насосов не превышает 0,5 % по массе в течение года.

Предложены перспективные схемы полного обезвреживания агрессивных фторидных газов с применением химических поглотителей ХП-МД и ХП-И.

Автор выражает признательность работникам Завода разделения изотопов АО «СХК» за содействие в проведении данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang T., Qiu N., Wen X. e.a. First-principles investigations on the electronic structures of U_3Si_2 . – *J. Nucl. Mater.*, 2016, v. 469, p. 194-199.
2. Новиков В.В., Сивов Р.Б., Михеев Е.Н., Федотов А.В. Вязкость разрушения топливных таблеток ВВЭР и PWR из диоксида урана с разным размером зерна. – *Атомная энергия*, 2015, т. 118, вып. 2, с. 91-96.
3. СТК-66-2017 Топливные таблетки. Методика измерений плотности и пористости с использованием гидростатического взвешивания. – М.: АО «ТВЭЛ», 2017. – 25 с.
4. 323.000.815-2017 МВИ Методика измерений параметров пористости топливных таблеток. – М.: АО «ВНИИНМ», 2017. – 35 с.
5. ОИ 001.619-2006 Параметры микроструктуры таблеток ядерного топлива. Методика выполнения измерений. – М.: ФГУП ВНИИНМ, 2007. – 41 с.
6. 323.000.752 МВИ Определение модуля упругости и коэффициента Пуассона оксидных урановых и уран-гадолиниевых таблеток типа ВВЭР. – М.: ОАО «ВНИИНМ», 2010. – 11 с.
7. 323.000.896-2017 МВИс Топливные урановые и уран-гадолиниевые оксидные таблетки. Методика испытаний для определения вязкости разрушения методом микроиндентирования. – М.: АО «ВНИИНМ», 2017. – 16 с.
8. Niihara K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. – *J. Mater. Sci. Lett.*, 1983, v. 2, p. 221-223.
9. Carvajal-Nunez U., Saleh T.A., White J.T. e.a. Determination of elastic properties of polycrystalline U_3Si_2 using resonant ultrasound spectroscopy. – *J. Nucl. Mater.*, 2018, v. 498, p. 438-444.
10. Frazer D., Maiorov B., Carvajal-Nunez U. e.a. High temperature mechanical properties of fluorite crystal structured materials (CeO_2 , ThO_2 , and UO_2) and advanced accident tolerant fuels (U_3Si_2 , UN, and UB_2). – *J. Nucl. Mater.*, 2021, v. 554, 153035.
11. Mohamad A., Ohishi Y., Muta H. e.a. Thermal and mechanical properties of polycrystalline U_3Si_2 synthesized by spark plasma sintering. – *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2018, v. 55, No 10, p. 1141–1150.

12. SCDAP/RELAP5/MOD3.1 Code Manual Volume IV: MATPRO – A Library of materials properties for Light-Water-Reactor accident analysis. – Idaho National Engineering Laboratory. 1993 – 681 pp.

13. Sauter F., Leclercq S. Modeling of the non-monotonous viscoplastic behavior of uranium dioxide. – *J. Nucl. Mater.*, 2003, v. 322, p. 1-14.

14. Pujol M.C., Idiri M., Havela L. e.a. Bulk and Young's modulus of doped UO_2 by synchrotron diffraction under high pressure and Knoop indentation. – *J. Nucl. Mater.*, 2004, v. 324, p. 189-197.

15. Hall A.R. Elastic moduli and internal friction of some uranium ceramics. – *J. Nucl. Mater.*, 1970, v. 37, p. 314-323.

16. Gong J., Wang J., Guan Z. Indentation toughness of ceramics: A modified approach. – *J. Mater. Sci.*, 2002, v. 37, p. 865-869.

17. Harp J.M., Lessing P.A., Hoggan R.E. Uranium silicide pellet fabrication by powder metallurgy for accident tolerant fuel evaluation and irradiation. – *J. Nucl. Mater.*, 2015, v. 466, p. 728-738.

18. Metzger K.E., Knight T.W., Roberts E. e.a. Determination of mechanical behavior of U_3Si_2 nuclear fuel by microindentation method. – *Prog. Nucl. Energy*, 2017, v. 99, p. 147-154.

Поступила в редакцию / Received 18.04.2025

Поступила после рецензирования / Revised 20.04.2025

Принята к публикации / Accepted 01.06.2025