

УДК: 66.074.43; 661.487

Очистка сырьевого гексафторида урана перед испарением в разделительный каскад

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

Изучен процесс очистки газовой фазы над сырьевым гексафторидом урана. Показано, что с помощью «сорбционного насоса» из фторидов лития и натрия происходит очистка газа от примесей WF_6 , MoF_6 , CrO_2F_2 , PF_5 , SiF_4 , BF_3 , а также от HF . Степени очистки соответственно равны (%): 78,0; 57,6; 79,8; 93,7; 88,9; 98,1. Очистка от VF_5 не наблюдается. Содержание летучих примесей в газовой фазе баллона с UF_6 снижается на порядок. Рассчитана концентрация компонентов газовой фазы перед испарением UF_6 в разделительный каскад. Предложена технология непрерывной очистки потока гексафторида урана перед поступлением в разделительный каскад.

Ключевые слова: гексафторид урана, испарение, высшие фториды, фтороводород, сброс газа из баллона, очистка, разделительный каскад

Purification of crude uranium hexafluoride prior to evaporation in a separation cascade

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

The gas phase purification process over raw uranium hexafluoride has been studied. It is shown that gas purification from impurities WF_6 , MoF_6 , CrO_2F_2 , PF_5 , SiF_4 , BF_3 , as well as from HF is carried out with the help of a "sorption pump" made of lithium and sodium fluorides. The purification degrees are respectively (%): 78,0; 57,6; 79,8; 93,7; 88,9; 98,1. No purification of VF_5 was observed. The content of volatile impurities in the gas phase of the bottle with UF_6 is reduced by one order of magnitude. The concentration of gas phase components prior to UF_6 evaporation in the separation cascade is calculated. The technology of continuous purification of uranium hexafluoride stream before entering the separation cascade is considered.

Key words: uranium hexafluoride, evaporation, higher fluorides, hydrogen fluoride, cylinder gas discharge, purification, separation cascade

ВВЕДЕНИЕ

Технология получения UF_6 для обогащения по ^{235}U на разделительных заводах заключается сначала в сублимационном производстве UF_6 с природным содержанием ^{235}U , равного 0,711%. Сырьевой UF_6 получают путём фторирования элементарным фтором оксидов урана или UF_4 в пламенных реакторах. Образующийся в результате реакций UF_6 осаждают в

транспортные баллоны, как правило, вместимостью 2,5 м³ до максимальной массы 7,5 тонн.

В процессе фторирования, кроме соединений урана, фторированию с образованием летучих фторидов подвергаются также примеси различных химических элементов, содержание которых достигает 0,5%. Основную массу примесей, конденсирующихся совместно с UF_6 , составляют HF , PF_5 , SiF_4 , NO_xF , CrO_2F_2 , MoF_6 , WF_6 и VF_5 .

ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛИ РАБОТЫ

Согласно мероприятиям, предусмотренным техническими условиями [1], полученный UF_6 подвергают операции «тренировки», т.е., после выдержки баллона с продуктом в течение нескольких часов при фиксированной температуре в помещении цеха, из баллона сбрасывают газы (так называемая «газовая шапка»), которая образуется из-за миграции летучих фторидов примесей из массы твёрдого UF_6 . Остаточное давление газа над твёрдым UF_6 не должно превышать 60 кПа при 18 °С. По достижении этого давления заполненный баллон с сырьевым UF_6 направляют на разделительные предприятия для обогащения по ^{235}U . При этом парциальное давление UF_6 составляет около 10 кПа. Допустимый состав UF_6 , согласно [1], представлен в табл. 1.

Таблица 1
Примесный состав UF_6 сублиматного производства

Компонент	Массовая доля примеси, 10 ⁻⁴ %
Вольфрам	1,4
Молибден	1,4
Ванадий	1,4
Хром	10
Фосфор	50
Азот	5
Кремний	100
Бор	0,5
Фторид водорода	500

Необходимо отметить, что в таблицах 1, 2 и 4 содержание примесных веществ показано по определяемому элементу, находящемуся в химической форме высших фторидов.

За время хранения и транспортировки баллонов до потребителя (до двух-трёх месяцев) из массы твёрдого UF_6 в газовую фазу над продуктом продолжают мигрировать некоторые примеси вследствие того, что, во-первых, температура кипения (сублимации) высших фторидов примесей выше температуры сублимации UF_6 при температуре помещения, равной от 18 до 35 °С, во-вторых, для некоторых соединений отсутствие образования с UF_6 комплексами типа $UF_6 \cdot nHF$, $UF_6 \cdot mF_m$, где n и m целые числа. Таким образом, давление газа в поставляемом баллоне постоянно увеличивается. В работе [2] показано, что давление в транспортных баллонах с чистым UF_6 за год увеличивается примерно на 4,5% в основном за счёт радиолиза,

следовательно, за время транспортировки до разделительного предприятия давление по этой причине увеличится не более чем на 1 – 1,5%. Однако некоторые примеси, например азот, образуют с UF_6 и HF комплексные соединения такие, как $UF_6 \cdot NOF$, $UF_6 \cdot NO_2F$, $NOF \cdot 3HF$, $NO_2F \cdot HF$, которые при указанной выше температуре представляют собою стабильные соединения [3] и в формировании газовой фазы не участвуют. За период транспортировки в газовую фазу попадает только часть примесей, основная их доля остается в матрице массы UF_6 и освобождается по мере опорожнения баллона при испарении UF_6 в разделительный каскад. На конечном этапе опорожнения баллона при температуре до 150 °С вышеуказанные азотные комплексы также разрушаются [3] и в потоке газа появляются NO_2F и NOF .

При поступлении UF_6 сублиматного производства на разделительное предприятие перед испарением UF_6 в разделительный каскад проводят повторную операцию «тренировки» баллона с целью предотвращения попадания в каскад чрезмерного количества летучих примесей. Данную операцию осуществляют в соответствии с требованиями [4] до определённого давления газа в баллоне в зависимости от температуры. Например, при 18 °С давление не может быть выше 20 кПа, при 25 °С – 26 кПа, а при 35 °С – 33 кПа. Допустимый состав UF_6 , пригодный для испарения в разделительный каскад, представлен в табл. 2.

Таблица 2
Примесный состав UF_6 для разделения изотопов

Компонент	Массовая доля примеси, 10 ⁻⁴ %
Вольфрам	2
Молибден	5
Ванадий	2
Хром	10
Фосфор	50
Азот	5
Кремний	100
Бор	0,5
Фторид водорода	500

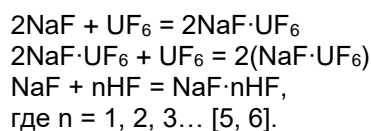
Сравнивая данные табл. 1 и 2, видим, что содержание вольфрама и ванадия повышается почти в полтора раза, а молибдена в 3,5 раза. При попадании примесей в разделительный каскад они, вследствие меньшей молекулярной массы, гораздо быстрее концентрируются в

обогащаемом UF_6 . Но если PF_5 , POF_3 и SiF_4 достаточно легко вывести из разделительной цепи уже на ранней стадии разделения изотопов урана, то более тяжёлые MoF_6 и WF_6 концентрируются на этапе разделения, где содержание ^{235}U уже значительное, что приводит к вынужденным потерям в процессе очистительных операций. Поэтому очистка газовой фазы перед испарением UF_6 в разделительный каскад достаточно актуальна, так как частично обеспечивает поступление в каскад более чистого исходного UF_6 .

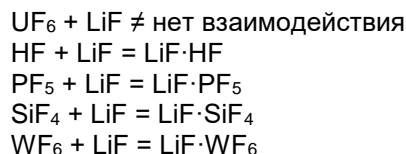
Однако присутствующие примеси практически равномерно распределены по массе UF_6 , а в газовую фазу баллона мигрирует сравнительно небольшая их часть. Как показывает опыт испарения UF_6 из транспортных баллонов, по мере исчерпания массы твёрдого UF_6 освобождающиеся из матрицы продукта примеси летучих фторидов совместно с ним попадают в разделительный каскад, что негативно влияет на процесс разделения изотопов урана. Таким образом, задача постоянной очистки испаряемого из баллона UF_6 , несомненно, востребована.

К наиболее эффективным способам переработки газовых смесей сублиматно-разделительных производств можно рекомендовать сорбционные технологии с применением фторидных сорбентов. Твёрдые фториды, применяемые в качестве сорбентов, обладают в условиях фторидных сред тем преимуществом, что, в отличие от оксидных и прочих солевых соединений, либо не вступают в необратимое взаимодействие с летучими фторидами, либо не реагируют с ними, что позволяет их разделять. Дополнительным достоинством сорбционных технологий с использованием твёрдых фторидов является то, что в процессе сорбции образуются комплексные соединения $UF_6 \cdot 2NaF$ и $UF_6 \cdot NaF$, температура разложения которых ниже, чем, например, в подобных комплексах $2NaF \cdot SiF_4$ и $2NaF \cdot PF_5$. При десорбции UF_6 не изменяет свою химическую форму и может быть непосредственно использован в основной технологической цепочке предприятия.

UF_6 , а также HF взаимодействуют с NaF по реакциям:



Основное отличие UF_6 от фторидов примесей в том, что он химически не взаимодействует с LiF [6]:



На этих основных свойствах LiF и NaF была основана работа сорбционной установки М-1193, размещённой параллельно откачному коллектору К-09-01 по переработке газов «тренировки» баллонов с сырьевым гексафторидом урана в период подготовки их к испарению UF_6 .

Целью настоящей работы является исследование процесса очистки от примесей газовой фазы над твёрдым гексафторидом урана и получение данных для очистки гексафторида урана во время испарения его с помощью «сорбционного насоса» из фторида лития для снижения поступления примесей в разделительный каскад.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Установка М-1193 состояла из двух 100-литровых типовых сорбционных колонн с электрообогревом, в первую из которых загружали 50 кг гранулированного LiF , а во вторую - 70 кг гранулированного NaF . Температурный режим первой колонны до $350^\circ C$, второй до $450^\circ C$.

Установка предназначена для переработки газов «тренировки» баллонов с сырьевым гексафторидом урана перед его испарением в разделительный каскад завода. Цель операции «тренировки» — минимизировать поступление примесей в разделительное оборудование.

Процесс «тренировки» баллона с UF_6 проводили на колонну с LiF , работающую в режиме «в тупик», т.е. без откачки колонны, до выравнивания давления в баллоне и колонне, — фактически статические условия сорбции, при которых степень сорбции выше, чем при сорбции в динамическом режиме. После выравнивания давления баллон закрывали, а газ из колонны направляли на конденсацию в 24-литровую ёмкость, охлаждаемую жидким азотом. Естественно, что основным компонентом конденсата был UF_6 , так как в процессе «тренировки» баллона он также являлся полноправным компонентом газа в баллоне. Этот осадитель с кон-

денсатом направили на установку М-1562 с целью доочистки UF₆.

Операцию «тренировки» с тем же баллоном проводили еще несколько раз до остаточного давления, равного 13 кПа. Подобным образом провели «тренировку» ещё нескольких баллонов. Затем при температуре 350 °С из сорбента LiF десорбировали практически все соединения, уловленные сорбентом. Замороженный жидким азотом десорбат гидролизovali 5% раствором гидроксида натрия и проводили компонентный химический анализ по штатным методикам ОИ 001.747 или ОИ 001.842.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полагая, что все элементы системы являлись фторидами в высшей степени окисления, были рассчитаны степени их очистки с применением LiF. Результаты приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, удовлетворительная очистка газа над твёрдым UF₆ наблюдается от вольфрама, молибдена и хрома, хорошая – от фторидов легких элементов: бора, кремния и фосфора. Очистка от фтороводорода, равная всего 82 %, обусловлена свойствами системы «LiF - HF», так как давление пара HF над комплексом LiF·HF достигает 1 кПа при температуре «тренировки» [6]. Практически не наблюдается очистки от ванадия, что обусловлено тем, что VF₅ имеет температуру плавления 19,5 °С, а температуру кипения (сублимации) 48,7 °С, что предопределяет практическое отсутствие его миграции из твёрдой массы UF₆ и малое содержание в газовой фазе. Содержание урана в гидролизате оказалось ниже предела определения вследствие того, что UF₆ не взаимодействует с LiF.

LiF. Таблица 3

Компонент	Степень очистки фторидов примесей на LiF							
	W F ₆	Mo F ₆	V F ₅	CrO ₂ F ₂	HF	B F ₃	S iF ₄	PF F ₅
Степень улавливания, %	78, 0	57, 6	4 ,8	79,8	82, 0	9 8,1	8 8,9	93, 7

Исходя из данных табл. 3, была рассчитана остаточная концентрация примесей в газе баллона с твёрдым гексафторидом урана после применения операций с «сорбционным насосом», оснащённым сорбентом фторидом лития (табл. 4).

Как следует из данных табл. 4, по крайней мере в первый момент испарения UF₆ в разделительный каскад поступит почти в десять раз меньше фторидов рудных примесей и в пять раз меньше фтороводорода, т.е. степень очистки испаряемого UF₆ достигает 85%.

Таблица 4

Компонент	Расчётный состав газа над UF ₆	
	Массовая доля примеси, 10 ⁻⁴ %	
	По ТУ 95 2524	Очищенный газ
Вольфрам	2,0	0,4
Молибден	5,0	2,1
Ванадий	2,0	1,9
Хром	10,0	2,3
Фосфор	50,0	5,0
Азот	5,0	5,0
Кремний	100,0	11,1
Бор	0,5	0,01
Фторид водорода	500	100

При проведении исследований была позднее использована колонна с NaF, применение которой обуславливалось необходимостью исключения потерь UF₆ и изменения его химической формы. После отсечения баллона с UF₆ от

колонны с LiF сброс остаточного газа стали проводить на колонну с NaF. На NaF сорбировали практически все летучие фториды, не уловленные на LiF, в первую очередь UF₆. Ступенчатая десорбция при 375 °С позволяет на конечной

стадии получать чистый UF_6 , который далее направляли в разделительный каскад. Десорбируемые фториды рудных примесей обезвреживали с применением установки ГПУУ (газопылеулавливающая установка) [7].

Таким образом, если применять установку М-1193 вместо коллектора К-09-01, её ресурс будет достаточным для того, чтобы весь объём сырьевого UF_6 перед испарением в разделительный каскад был подготовлен на установке. Техническая и экономическая выгода подобного решения несомненна, так как значительно сокращаются затраты на хладоагенты, вакуумные масла, поглотители, применяемые в коллекторе, а также исключается их переработка.

Однако основная практическая польза полученных данных следующая.

Как указывалось выше, основное количество примесей заключено в матрицу UF_6 и освобождается по мере исчерпания его массы в баллоне. Если колонну с 60 кг LiF разместить между коллектором испарения баллонов и точкой питания разделительного каскада, пропуская испаряемый UF_6 через сорбент, улавливание примесей будет происходить постоянно, снижая их поступление в разделительный каскад. При этом UF_6 не взаимодействует с сорбентом и его потери отсутствуют. Ресурс сорбционной колонны достаточен для улавливания фторидов примесей в течении полугода. С LiF фториды примесей образуют, как правило, комплексы в мольном отношении 1:1, например $LiHF_2$, $LiPF_6$, $LiWF_7$. Количество вещества в 60 кг сорбента равно 2300 молей. Так как нагрузка коллектора по газовому фтор-иону составляет 0,72 кг/сут. [8], а средневзвешенная масса летучих фторидов равна 42 а.е.м., их общее содержание составляет оценочно 17 моль/сут или 3100 моль/полгода. Однако с учётом того, что в динамическом режиме средняя степень улавливания фторидов примесей на LiF составляет лишь 70%, будет уловлено около 2200 молей примесей. Следовательно, 2200 молей фторидов примесей определённо будут связаны в комплексные соединения с

2300 молями LiF . В разделительный каскад попадёт только третья часть вредных примесей.

Замену сорбента на свежий проводят в течение двух-трёх суток, а насыщенный примесями сорбент направляют на регенерацию.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование процесса очистки газовой фазы над твёрдым гексафторидом урана, находящимся в транспортном баллоне.

2. Показано, что с помощью «сорбционного насоса» из фторидов лития и натрия достигается удовлетворительная очистка газа от летучих фторидов примесей, а также от фтороводорода. Степени очистки от вольфрама, молибдена, хрома, фосфора, кремния и бора соответственно равны (%): 78,0; 57,6; 79,8; 93,7; 88,9; 98,1. Очистки от VF_5 практически не наблюдается.

3. Оценена концентрация газовой фазы перед испарением UF_6 в разделительный каскад. Содержание летучих примесей в газовой фазе баллона с UF_6 перед испарением в разделительный каскад снижается почти в 10 раз, а от фтороводорода в 5 раз. Однако после начала испарения UF_6 в каскад будут поступать примеси, связанные в матрице твёрдого UF_6 .

4. Показано, что, так как очищенный UF_6 будет поступать в разделительный каскад непродолжительное время, следует разместить фторид лития в потоке испаряемого гексафторида урана, что обеспечит непрерывную его очистку от летучих фторидных примесей.

5. Доказано, что при проведении операции «тренировки» баллона химическая форма гексафторида урана не изменяется, а его чистота позволяет испарять его в разделительный каскад завода.

Автор признателен директору завода разделения изотопов АО «СХК» М.И. Стерхову за помощь в организации проведения исследования и аналитического обеспечения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Технические условия ТУ 001.471 «Сырьевой гексафторид урана сублиматного производства».* – М.: АО «ВНИИНМ», 2020.
2. Яковлев Д.М., Громов О.Б., Метёлкин Ю.А. и др. *Изучение технических характеристик низкообогащенного гексафторида урана при длительном хранении.* – *Атомная энергия*, 2021, т. 130, № 6, сс. 327-332.
3. Курин Н.П., Красильников А.А., Гусева Т.И. *Термодинамика взаимодействия гексафторида*

урана с фтористыми соединениями азота. – Изв. ТПУ, 2002, т. 305, вып. 3, сс. 290-293.

4. Технические условия ТУ 95 2524 «Сырьевой гексафторид урана разделительного производства». – М.: АО «ВНИИНМ», 2018.

5. Gromov O.B. System Researches "Fluorides of Alkaline Metals – Hydrogen Fluoride". – *Procedia Chemistry*, 2014, v. 11, No 1, pp. 30-34.

6. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серёгин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975.

7. Громов О.Б. Химические технологии в разделительном производстве изотопов урана АО «Сибирский химический комбинат». – *Химпром сегодня*, 2018, № 5, сс. 35-47.

8. Громов О.Б., Щербakov В.И., Евдокимов А.Н. и др. Химические поглотители для улавливания газообразных фторидов при низких давлениях. – *Хим. технология*, 2004, № 10, с. 27-30.

Поступила в редакцию / Received 10.01.2025

Поступила после рецензирования / Revised 05.05.2025

Принята к публикации / Accepted 02.06.2025