

УДК 661.487; 661.865.5; 546.791.6

EDN PVJMEV

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПОГЛОТИТЕЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГО УРАН И ФТОР, С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОМОТОРОВ ГОРЕНИЯ

А.А. Быков¹, О.Б. Громов², И.А. Дзюбинский², Л.Н. Солодовников², Д.В. Утробин²
¹ООО «Росатом МеталлТех», Москва
²АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
OIBGromov@bochvar.ru

Проведено изучение процесса сжигания древесного волокна, содержащего уран и фтор, в присутствии нитратов церия и хрома как промоторов горения. Рекомендованы оптимальные условия: температура от 400 °С до 450 °С; продолжительность от 30 до 60 минут; присутствие соли церия. Масса урана не изменяется. В газовую фазу летучие фториды поступают в минимальном количестве. Масса зольного остатка уменьшается в 5 – 5,6 раз. Плотность конечного материала составляет 2,48 г/см³ с соответствующим уменьшением его объема.

Ключевые слова: химический поглотитель, древесина, уран, фтор, сжигание, промотор, церий

PROCESSING INVESTIGATION OF AN ABSORBER CONTAINING URANIUM AND FLUORINE USING BURNING PROMOTERS

A.A. Bykov¹, O.B. Gromov², I.A. Dzyubinskiy², L.N. Solodovnikov², D.V. Utrobin²
¹JSC "Rosatom MetallTec", Moscow
²JSC « A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow
OIBGromov@bochvar.ru

A study of the combustion of wood fiber containing uranium and fluorine in the presence of cerium and chromium nitrates as burning promoters has been carried out. Optimal conditions are recommended: temperature from 400 °C to 450 °C; duration from 30 to 60 minutes; presence of cerium salt. The mass of uranium does not change. Volatile fluorides enter the gas phase in a minimal amount. The mass of the ash residue decreases by 5 – 5.6 times. The density of the final material is 2.48 g/cm³ with a corresponding decrease in its volume.

Key words: chemical absorber, wood, uranium, fluorine, burning, promoter, cerium

Введение

На заводах по переработке урана применяют химические поглотители на древесной основе, импрегнированной гидроксидом натрия, назначение которых заключается в обезвреживании фторсодержащих газов, в том числе UF₆. Отработавший поглотитель, кроме фтор-иона, может содержать от 0,15% до 20% урана в зависимости от выполненной им задачи. В любом случае утилизация урана желательна, чтобы исключить накопление и складирование радиоактивных отходов.

В работе [1] описан способ переработки отработавшего химического поглотителя на дре-

весной основе, импрегнированной первоначально гидроксидом натрия. Основные результаты следующие:

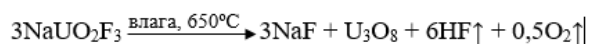
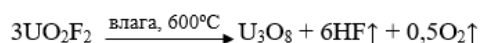
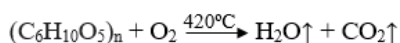
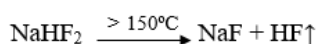
- 1) улетучивание урана не происходит;
- 2) температура озоления (выжигания) от 620 °С до 700 °С;
- 3) продолжительность процесса не менее 60 минут;
- 4) дробление зольных остатков.

Получаемые остатки состоят из золы, мелких обугленных частичек древесины, фторида натрия, закиси-оксида урана.

Основное достоинство данного метода по озолению древесного волокна состоит в уменьшении объема отходов, содержащих уран,

которое составляет 15 – 18% от объёма исходного отработавшего поглотителя. Далее уран утилизируют гидрометаллургическими методами.

Однако в предлагаемой технологии утилизации урана из отработавших химических поглотителей на древесной основе имеется существенный недостаток. При рекомендуемой температуре, равной 600 – 700 °С, уран из системы не удаляется, в то время как соединения, содержащиеся в составе отработавших поглотителей, претерпевают химические превращения при высокой температуре. В составе отработавших поглотителей содержится целлюлоза, NaF, NaHF₂, UO₂F₂, NaUO₂F₃, которые разлагаются с выделением в газовую фазу летучего HF и H₂O [2, 3]:



При проведении процесса термообработки материала выделение в газовую фазу HF достигает значительных количеств в зависимости от степени его насыщения фторидами. Поэтому для максимально возможного безопасного выжигания древесной основы из перерабатываемых химических поглотителей типов ХП-МД (мерсеризованная древесина) и ХП-ММД (модернизированная МД) необходимо предусматривать использование герметичных печей, футерованных коррозионностойкими материалами, и применять вытяжную вентиляцию, оснащённую системой очистки отходящих газов по способу [4]. Подобная схема предусматривает улавливание HF на фториде натрия и санитарную очистку на химических поглотителях ХП-МД или ХПИ (химический поглотитель известковый). Основное количество HF из отходящих газов будет задерживаться на сорбенте фторида натрия (не менее чем на 98,5%), а остаточный HF полностью задерживается поглотителем. Циклы сорбции-десорбции HF на NaF в отсутствие соединений урана можно осуществлять в течение длительного периода времени (вплоть до десятков лет).

Другой путь, исключающий образование значительных количеств HF в отходящих после печей газов, заключается в снижении температуры выжигания древесной основы. Однако при

температуре процесса от 350 °С до 500 °С озолнение древесной основы происходит в течение более длительного периода времени и не в полной степени. В свою очередь, дробление остатков, полученных при подобных условиях процесса, будет малоэффективным из-за присутствия в них упругих структурных фрагментов древесных тканей. Уменьшение объёма таких остатков будет незначительным. Вследствие указанных причин, процесс озолнения древесины из отработавших химических поглотителей на древесной основе при более низкой чем 600 °С температуре будет неэффективен.

Принцип усовершенствования способа озолнения

Перспективным способом, позволяющим получить температуру сжигания древесной основы отработавших поглотителей при сохранении фтора в массе остатков ниже чем 600 °С, заключается в применении промоторов горения, то есть химических веществ, инициирующих процессы каталитического окисления (горения) органических веществ путём снижения энергии активации реакции.

Наиболее известными промоторами горения являются платина и другие благородные металлы (палладий, родий, иридий), применяемые в автопроме. Температура воспламенения соединений при сгорании углеводородного топлива составляет от 600 °С до 700 °С, а при наличии платинового катализатора - 200 °С. Недостатками применения платины и иных композиций благородных металлов являются ее высокая стоимость, снижение каталитических свойств при наличии в системе газообразных соединений фосфора, серы, кремния, фтора и других веществ (антипирены, т.е. вещества, препятствующие горению).

Ряд композиций редкоземельных элементов, в том числе с добавками металлов VI подгруппы Периодической системы, обладают подобными свойствами. Каталитические свойства этих композиций несколько ниже, чем платины и других благородных металлов, однако это компенсируется относительно низкой стоимостью, что дает возможность более широкого их применения, например, путём введения непосредственно в объём реакционной смеси, предназначенной для сжигания [5]. Кроме того, такие композиции практически не снижают каталитическую активность при воздействии антипиренов. Температура самовоспламене-

ния органических материалов при использовании этих композиций снижается на 250 – 300 градусов. Оптимальный химический состав композиции, обеспечивающий минимальную температуру самовозгорания реакционной смеси, подбирается экспериментально вследствие отсутствия систематических данных по этим характеристикам.

Целью настоящей работы является изучение процесса озоления древесной основы отработавшего поглотителя, содержащего фториды урана, с применением солей церия и хрома в качестве промоторов горения.

Исходные вещества и методика проведения экспериментов

Образцы отработавших поглотителей:

- образцы № 1 и № 2 отобраны из поглотительных колонн систем защиты вакуумных насосов разделительного завода;
- образец № 3 получен в лабораторных условиях обработкой ХП-МД газом, содержащим 8% UF_6 , до 20% HF в Ar.

Насыпная плотность всех образцов от 0,35 до 0,45 г/см³.

Перед экспериментами проводили визуальное обследование образцов по [6] с целью оценки содержания фтора с последующим химическим анализом. В образце № 1 содержалось не более 2% фтор-иона, следы урана и до 38% NaOH, в связи с чем данный образец был использован для предварительных экспериментов по определению влияния промотора горения на степень снижения температуры озоления древесной основы фактически щелочного вещества. В образце № 2 и образце № 3 содержание фтор-иона и урана составило 15% и 0,7%, 24% и 7,1% соответственно.

В качестве промоторов горения использованы следующие композиции:

- раствор $Ce(NO_3)_3$, содержащий 40 г Ce/л (раствор-1);
- раствор $Cr(NO_3)_3$, содержащий 40 г Cr/л (раствор-2);

- 4% раствор $K_2Cr_2O_7$ (раствор-3);
- смесь равных объемов раствора-1 и раствора-2 (раствор-4);
- смесь равных объемов раствора-1, раствора-2 и раствора-3 (раствор-5).

Образцы поглотителей обрабатывали из пульверизатора растворами промоторов с перемешиванием и сушили при 80 °С до прекращения изменения их веса. Затем образцы взвешивали с точностью до 0,01 г и помещали в муфельную печь при температуре от 250 °С до 600 °С, выдерживали от 10 до 120 минут, взвешивали, проводили химический анализ на фтор-ион и уран.

Результаты экспериментов

При продолжительности термической обработки менее 30 минут озоление образцов происходило не полностью, а при продолжительности до 120 минут конечные показатели практически не отличались от показателей озоления в течение 60 минут; поэтому ниже приведены результаты экспериментов в интервале от 30 до 60 минут.

При изучении образца № 1 получены следующие результаты:

- температура начала обугливания (250 – 300) °С;
- температура полного озоления (350 – 400) °С;
- более полному озолению способствует соль церия;
- плотность полученного порошка серого цвета (2,0 – 2,2) г/см³;
- объем материала уменьшается до 5 раз;
- масса конечного продукта уменьшается до 6 раз.

Полученные данные использованы для последующих экспериментов с образцами, содержащими весовые количества урана и фтор-иона.

Результаты исследования озоления образца № 2, обработанного раствором-1, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Озоление образца № 2, обработанного солью церия

Навеска, г	Плотность пробы, г/см ³	Температура, °С	Период обработки, мин	Масса золы, г	[U] в золе, %	[F] в золе, %	Плотность золы, г/см ³	Примечание (цвет порошка)
2,50	0,35	105	120	2,50	0,71	15,2	0,35	Нет изменений
2,63	0,35	250	30	2,05	0,87	18,2	0,88	Серые включения
2,52	0,37	300		2,08	0,85	22,1	1,10	То же
2,48	0,36	350		0,98	1,79	34,8	1,35	То же
2,24	0,33	400		0,51	3,48	42,5	1,96	Серый
2,72	0,40	450		0,54	3,22	41,9	2,11	То же
2,35	0,35	500		0,50	3,72	41,8	2,25	То же
2,38	0,36	550		60	0,51	3,71	42,0	2,22
2,47	0,39	600	0,50		3,75	42,5	2,21	То же
2,51	0,36	400	0,62		3,23	42,2	2,01	То же
2,40	0,35	450	0,53		3,34	42,9	2,05	Темно-серый
2,72	0,42	500	0,55		3,09	43,6	2,20	То же
2,54	0,35	550	0,53		3,32	44,4	2,23	То же
2,66	0,37	600	0,51		3,69	44,5	2,21	То же

Практически аналогичные результаты получены при изучении образца № 2, обработанного раствором-2 и раствором-3, с той лишь разницей, что в присутствии солей хрома плотность образующейся золы при тем-

пературе от 400 °С до 450 °С ниже приблизительно на (3 – 5) %.

Результаты исследования озоления образца № 2, обработанного раствором-4, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Озоление образца № 2, обработанного раствором-4

Навеска, г	Плотность пробы, г/см ³	Температура, °С	Период обработки, мин	Масса золы, г	[U] в золе, %	[F] в золе, %	Плотность золы, г/см ³	Примечание (цвет порошка)
2,34	0,39	300	30	1,46	0,87	21,1	1,21	Серые вкрапления
2,01	0,37	400		0,63	3,50	42,4	1,92	Серый
2,16	0,38	500		0,48	3,62	46,9	2,19	То же
2,51	0,39	600		0,47	3,65	46,5	2,22	То же
2,10	0,38	400	45	0,58	3,44	42,5	1,98	Темно-серый
2,70	0,42	500		0,47	3,48	46,8	2,08	То же
2,20	0,36	400	60	0,52	3,53	42,2	2,01	То же
2,31	0,42	500		0,48	3,59	45,6	2,19	То же
2,29	0,40	600		0,48	3,69	45,9	2,20	То же

Как следует из данных таблиц 1 и 2, определяющего критерия по составу промотора не наблюдается. Для образца № 2 в течение 30 минут практически полное озоление древесного волокна наблюдали при температуре до 600 °С, как при использовании соли церия, так и в случае соли хрома. Несколько лучший результат был получен при применении смеси солей церия и хрома. Однако с увеличением продолжительности термообработки до 60 минут различия

практически нивелируются для всех составов примененных промоторов. Масса зольных остатков составляет около 20% от начальной массы отработавшего поглотителя. Плотность материала уменьшается в 4,5 – 5,2 раза.

В таблице 3 представлены результаты озоления древесного волокна образца № 3, обработанного смесью растворов солей – равные объёмы 4% раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 4% раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и 4% раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Таблица 3

Озоление образца № 3, обработанного раствором-5

Навеска, г	Плотность пробы, г/см ³	Температура, °С	Период обработки, мин	Масса золы, г	[U] в золе, %	[F] в золе, %	Плотность золы, г/см ³	Примечание (цвет порошка)
2,34	0,43	300	30	1,46	11,38	35,5	1,21	Серые вкрапления
2,31	0,44	400		0,63	25,03	51,4	1,92	Серый
2,36	0,44	500		0,48	28,1	52,4	2,29	То же
2,51	0,46	300	45	0,97	14,8	39,1	2,22	То же
2,31	0,45	400		0,58	27,3	54,3	2,48	Темно-серый
2,65	0,47	500		0,47	29,4	57,7	2,48	То же
2,40	0,46	300	60	0,72	14,9	38,9	2,21	Черный
2,51	0,44	400		0,48	28,8	55,7	2,38	То же
2,39	0,45	500		0,48	29,7	57,9	2,50	То же

Как видно из таблицы 3, принципиального отличия по сравнению с результатами вышеприведённых опытов не наблюдается. Масса остатка уменьшается до 5,6 раз, как и его объём, т.к. плотность зольного остатка повышается до 2,48 г/см³ (с утряской) при начальной плотности материала 0,45 г/см³.

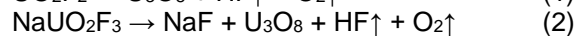
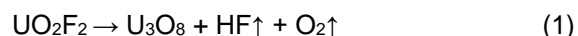
Таким образом, по результатам проведённых исследований по озолению отработавшего химического поглотителя типа ХП-МД с применением промоторов горения, оптимальными условиями будут следующие:

- температура от 400 °С до 450 °С;
- продолжительность термообработки от 30 до 60 минут;
- присутствие соли церия.

Обсуждение результатов

По данным таблиц 1 – 3, масса урана в исходном и озолённом материале осталась неизменной, что согласуется с работой [1]. Уран в

обоих случаях содержится в химической форме уранилфторида. Это может свидетельствовать о том, что разложение уранилфторида и его комплекса с фторидом натрия:



не наблюдается. Для протекания реакций (1) и (2) необходима температура выше 600 °С и наличие воды. Необходимо отметить, что если в системе вода присутствует в виде кристаллизационной в солях промоторов, а также за счёт поглощения влаги воздуха древесным волокном, то первое условие не выполняется, так как оптимальная температура озоления древесины, пропитанной солями церия и/или хрома, не превышает 450 °С.

Таким образом, основная поставленная задача настоящих исследований достигнута – в процессе озоления древесной основы поглотителей типов ХП-МД и ХП-ММД в газовую фазу

фторид водорода не будет поступать, по крайней мере, в значительном количестве.

Анализ проб полученных порошков на со-

держание урана, фтора, натрия и углерода с последующим пересчётом на вероятный компонентный состав приведён в таблице 4.

Таблица 4

Баланс по фтор-иону

Содержание фтора в исходном материале, мас. %	Содержание фтора в золе, мас. %			
	в UO_2F_2	в NaF	в органической основе	Всего
15,0	5,7	8,7	0,2	14,6
В пересчёте на 100%	38	58	1,3	97,3

Как следует из таблицы 4, в газовую фазу поступает не более 2,7 % от исходного содержания фтора в отработавшем поглотителе. Такое количество фтор-иона может присутствовать в отходящем газе по двум причинам. Первая – терморазложение гидрофторида натрия с последующим проскоком HF через массу веществ системы; вторая – образование инертных фторуглеводородов CH_xF_y ($x = 0, \dots, 4$; $y = 1, \dots, 4$). Анализ газовой фазы провести не удалось, хотя при проведении исследований органолептически ощущался резковатый запах с кислым послевкусием.

Выводы

Исследован процесс озоления древесного волокна отработавшего химического поглотителя, содержащего уран и фтор, с применением

промоторов горения, в состав которых входят соли церия и хрома.

Оптимальные условия проведения процесса следующие: температура от 400 °С до 450 °С; продолжительность термообработки от 30 до 60 минут; присутствие соли церия.

Масса урана постоянная как в исходном материале, так и в конечном зольном остатке.

В процессе озоления поглотителей в газовую фазу летучие фториды поступают в количестве не более 2,7% от их содержания в исходном материале.

Масса зольного остатка уменьшается в 5 – 5,6 раз, как и объём материала с увеличением его плотности до 2,48 г/см³.

Список литературы

1. Gromov O.B., Budaragin L.V., Zernaev P.V. et al. Uranium behavior in the process of aching the wood base of spent chemical absorbers. – *Theor. Found. of Chem. Eng.*, 2008, v. 42, No. 5, pp. 744–748.
2. Gromov O.B. System researches “Fluorides of alkaline metals – hydrogen fluoride”. – *Procedia Chemistry*, 2014, v. 11, pp. 30-34.
3. Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы. – М.: «Лесная промышленность», 1978.
4. Патент РФ № 2314862 Способ обезвреживания фторсодержащих газов. / О.Б. Громов, П.И. Михеев, Г.С. Сергеев и др. Оpubл. 2008 г.
5. Патент РФ № 2101820 Способ улучшения искрообразования в свечах зажигания и состав для его осуществления. / Л.В. Бударагин, Д.Е. Косов. Оpubл. 1998 г.
6. Громов О.Б., Щербаков В.И., Сергеев Г.С. и др. Взаимодействие мерсеризованной древесины с фторидом водорода. – *Хим. технология*, 2005, т. 6, № 5, сс. 41-43.

Поступила в редакцию / Received 08.09.2025

Поступила после рецензирования / Revised 15.09.2025

Принята к публикации / Accepted 20.09.2025