Северский технологический институт - филиал федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(СТИ НИЯУ МИФИ)

На правах рукописи

Русаков Игорь Юрьевич

СУБЛИМАЦИОННЫЕ И ДЕСУБЛИМАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ, УРАНА И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация
на соискание учёной степени доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, профессор
Софронов Владимир Леонидович

Северск – 2019

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ …….. 7
1 Сублимации тетрафторидов циркония и гафния ……..… 18
1.1 Аналитический обзор сублимационных процессов ……..…….... 18
1.2 Сублимация тетрафторидов ……..……..……..… 21
1.2.1 Сублимация в вакууме ……...…… 21
1.2.1.1 Характеристика исходных тетрафторидов …… 21
1.2.1.2 Описание лабораторных установок и методик проведения экспериментов ……..……..……..…… 24
1.2.1.3 Полученные результаты и их обсуждение …… 28
1.2.1.4 Вывод обобщённого уравнения кинетики сублимации ....……...…….. 42
1.2.1.5 Сублимация фторидов, полученных различными способами …… 49
1.2.2 Сублимация тетрафторидов в потоке инертного газа ……..... 55
1.2.2.1 Сублимация тетрафторидов в аппарате с неподвижным слоем продукта ……..……... 55
1.2.2.2 Сублимация тетрафторидов в шнековом аппарате ……..…… 63
Выводы ……...……..……... 76
2 Десублимация тетрафторидов циркония и гафния ..……..……..…… 78
2.1 Аналитический обзор ……... 78
2.2 Поверхностная десублимация тетрафторидов циркония и гафния ……...……. 80
2.3 Объёмная десублимация тетрафторидов циркония и гафния под разрежением ……...…….. 84
2.3.1 Теоретическое обоснование процесса объёмной десублимации тетрафторидов ……..…… 84
2.3.1.1 Определение скорости гомогенного зародышеобразования ……..……. 84
2.3.1.2 Определение скорости роста частиц ……..…… 86
2.3.1.3 Осаждение твёрдых частиц под действием силы тяжести ……. 88
2.3.2 Экспериментальное исследование объёмной десублимации тетрафторидов ……..……... 96

2.3.2.1 Описание установки и методики проведения экспериментов …..……. 97
2.3.2.2 Результаты проведённых экспериментов и их обсуждение …… 98
2.4 Объёмная десублимация тетрафторидов в потоке газа ….……..…….... 102
2.4.1 Описание установки и методики проведения экспериментов ……..…… 102
2.4.2 Результаты проведённых экспериментов и их обсуждение ……..…….. 103
Выводы …….……...……...…… 109
3 Очистка тетрафторидов циркония и гафния от примесей ……..……...…. 111
3.1 Обзор методов очистки тетрафторидов циркония и гафния …….……. 111
3.2 Очистка ТФЦ от примесей с использованием стружки металлического
циркония …….…… 114
3.2.1 Термодинамика процесса ……. 114
3.2.2 Описание установки и методики проведения экспериментов ……..…..…. 116
3.2.3 Результаты проведённых исследований и их обсуждение ……..…… 118
3.2.3.1 Влияние содержания металлической стружки циркония на очистку
ТФЦ от примесей ……...…… 118
Выводы ……..…….……...……...… 121
4 Разделение тетрафторидов циркония и гафния ……..…….…… 122
4.1 Обзор методов разделения тетрафторидов циркония и гафния ……..…..…. 122
4.2 Разделение тетрафторидов циркония и гафния из расплава с
фторидом калия ……..……..…..……. 126
4.2.1 Принципы выбора активной насадки …….……..…….. 126
4.2.2 Расчёт коэффициента разделения фторидов циркония и гафния
в присутствии фторида калия ……..…… 127
4.2.3 Экспериментальное определение коэффициента разделения …….. 132
4.2.4 Перегонка тетрафторидов циркония и гафния из расплава
фторида калия ……..... 138
4.2.4.1 Описания лабораторной установки, методики экспериментов
и математической обработки полученных результатов …….…….. 138
4.2.4.2 Перегонка в неравновесных условиях …….…… 143
4.2.4.3 Перегонка в равновесных условиях …….…… 149

4.2.4.4 Перегонка в насадочной колонне ……..……. 154
4.3 Сорбционное разделение ТФЦ от ТФГ с использованием
диоксида циркония ….……..……..……..…….. 157
4.3.1 Термодинамика процесса ……..……157
4.3.2 Описание установки и методики проведения экспериментов ……. 159
4.3.3 Полученные результаты и их обсуждение …….…….….. 160
4.3.3.1 Влияние высоты (длины) слоя диоксида циркония на
коэффициент разделения ……..…… 160
4.3.3.2 Получение реакторного тетрафторида циркония ……..……..…… 161
4.3.3.3 Равновесие системы ТФЦ $(ТФГ)_{(пар)}$-$ZrO_{2(тв)}$ ……....……. 163
4.3.4 Расчёт разделительного каскада ……..……..…… 165
4.3.5 Кинетика процесса разделения тетрафторидов циркония и
гафния …….……...……...…… 170
Выводы ……...……..…. 174
5 Разработка сублимационно-десублимационного оборудования для
процесса очистки тетрафторидов циркония и гафния …….……..…… 177
5.1 Требования, предъявляемые к оборудованию ……..…… 177
5.2 Обзор сублимационно-десублимационных аппаратов ……..…….. 178
5.3 Разработка конструкции аппаратов для очистки тетрафторидов
от примесей ……..…… 189
Выводы ……..……...…… 193
6 Разработка методик расчёта сублимационно-десублимационного
оборудования ……...……..…… 195
6.1 Сублиматоры с неподвижным слоем фторида ……...…..……..…..…… 195
6.1.1 Теоретические основы методики расчёта ……..……..…….. 195
6.1.2 Расчёт сублиматора Ц-500 ……..…… 204
6.2 Сублиматоры с подвижным слоем фторида …….……..…… 207
6.2.1. Выбор конструкции сублиматора ……..…… 207
6.2.2 Математическое моделирование процесса сублимации ……..……...… 208
6.2.3 Расчёт сублиматора с подвижным слоем ……..……..…… 216

6.3 Расчёт объёмных десублиматоров …… 219
Выводы …… 222
7 Разработка десублиматора для высокообогащённого гексафторида урана …… 224
7.1 Постановка задачи …… 224
7.2 Обзор конструкций десублиматоров для гексафторида урана …… 225
7.3 Разработка конструкции кольцевого десублиматора с «тёплыми» стенками …… 233
7.4 Разработка методики расчёта десублиматора для высокообогащённого ГФУ …… 241
7.4.1 Математическая модель десублимации ГФУ в десублиматоре …… 241
7.4.2 Десублимация ГФУ в опытном аппарате …… 248
7.4.2.1 Определение оптимальных режимов десублимации …… 248
7.4.2.2 Распределение ГФУ на охлаждаемой поверхности десублиматора …… 256
Выводы …… 264
ЗАКЛЮЧЕНИЕ …… 267
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ …… 273
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ …… 278
ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное) К разделу 1 – Сублимация тетрафторидов циркония и гафния …… 306
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (обязательное) К разделу 2 – Десублимация тетрафторидов циркония и гафния …… 326
ПРИЛОЖЕНИЕ В (обязательное) Зависимость критерия Лященко от критерия Архимеда …… 331
ПРИЛОЖЕНИЕ Г (обязательное) К разделу 3 – Очистка тетрафторидов циркония и гафния от примесей …… 332
ПРИЛОЖЕНИЕ Д (обязательное) К разделу 4 – Разделение тетрафторидов циркония и гафния …… 333
ПРИЛОЖЕНИЕ Е (обязательное) К разделу 6 – Разработка методик расчёта сублимационно-десублимационного оборудования …… 343

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж (обязательное) Примеры расчёта по программам SKOR V и SKOR I ……..……..…….…… 359
ПРИЛОЖЕНИЕ И (обязательное) К разделу 7 – Разработка десублиматора для высокообогащённого гексафторида урана ……..… 366
ПРИЛОЖЕНИЕ К (обязательное) – Акт использования изобретения…….. 368
ПРИЛОЖЕНИЕ Л (обязательное) – Акт научно-технической комиссии АО «СХК» о реализации научных положений докторской диссертации …….…….. 369
ПРИЛОЖЕНИЕ М (обязательное) – Справка об использовании в учебном процессе результатов докторской диссертации ..……..… 370

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Сублимационные и десублимационные процессы (возгонка и депозиция) находят широкое применение в лиофилизации замороженных растворов, гелей, суспензий и биологических объектов, в химической промышленности, в частности, на производствах взрывоопасных или взрывчатых веществ. Эти процессы позволяют получать высокочистые вещества и создавать эффективное оборудование при минимальных затратах, что делает их перспективными и при получении ядерно-чистых материалов для атомной энергетики. Важность получения таких материалов подтверждается в приоритетных направлениях развития науки, технологий и техники РФ [1-7]. Развитие и совершенствование процессов фторидной технологии является необходимым условием для более широкого продвижения их в промышленность.

Минералы циркония всегда содержат примесь гафния. Его содержание в цирконе составляет 0,5-2,5% (по отношению к цирконию) [9]. Для применения циркония в атомной энергетике допускается содержание в нём гафния 0,01 % и менее. Необходимость очистки циркония от гафния обусловлена высоким значением сечения поглощения тепловых нейтронов у этой примеси: 115 барн, против 0,18 у циркония [10]. Кроме того, экономика производства циркония требует полного извлечения из последнего ценных компонентов, и прежде всего сопутствующего ему гафния. Гафний, являясь относительно «молодым» металлом, как и цирконий, играет заметную роль в атомной энергетике в виде высокоэффективного поглотителя нейтронов для транспортных реакторов подводных лодок, который весьма стойкий к высокой мощности потока нейтронов, выделяющихся в процессе ядерной реакции деления обогащённого урана [6].

Основными исходными веществами для промышленного получения металлического циркония являются его тетрахлорид [11] и гексафторцирконат калия [12]. Однако всё большее значение для этой цели приобретает тетрафторид циркония, имеющий комплекс благоприятных для металлургии свойств [13].

Для разделения циркония и гафния в настоящее время применение имеют дробная кристаллизация фтороцирконатов и фторогафнатов калия, экстракция родонитов циркония и гафния метилизобутилкетоном и экстракция нитратов трибутилфосфатом, ректификация хлоридов. Эти процессы имеют громоздкое оборудование, состоят из нескольких ступеней очистки, требуют множество механических или пневматических устройств. В процессе разделения необходимо использовать химические реактивы, а затем утилизировать отходы производства. Для уменьшения количества жидких отходов, переработка которых является трудновыполнимой задачей, в плане создания безотходного и экономичного производства, перспективным является использование фторидных технологий получения реакторного циркония с использованием газообразного фтора [14-16].

Создание производства ядерно-чистого циркония с эффективной и экологически безопасной технологией с извлечением всех ценных компонентов, позволит получать конкурентную высококачественную продукцию для ядерно-топливного цикла. Наличие передового циркониевого производства является неотъемлемой частью атомной промышленности. Технология получения ядерно-чистых циркония и гафния сложная, но выпуск этих металлов – дело более чем оправданное. На данный момент цирконий является единственным редким металлом, объёмы производства и потребления которого исчисляются десятками тысяч тонн [10].

В России и за рубежом активно проводятся научно-исследовательские работы по созданию промышленных способов получения циркония и очистке его от различных примесей, в том числе и от наиболее трудноудаляемой примеси – гафния.

В современной химической технологии различают:

- водные («мокрые») методы переработки, к которым относятся экстракционные технологии, основанные на селективном извлечении целевого продукта из растворов органическими соединениями и осадительные технологии, основанные на образовании труднорастворимых соединений целевого продукта и выпадении их из растворов;

- неводные («сухие») методы переработки, к которым относятся пирохимические процессы, например, газофторидная технология, основанная на разной летучести и сорбционной способности продуктов и пирометаллургические процессы, например, электрорафинирование, основанное на различии в переносе целевого продукта в расплавах солей [17]. К неводным методам можно отнести и сублимационно-десублимационные процессы.

В плане создания безотходного и экономичного производства перспективной является безводная фторидная технология получения реакторного циркония с использованием газообразного фтора. Высокая химическая активность фтора и его соединений, большие различия в физико-химических свойствах фторидов ценных элементов рудного сырья, а также большой опыт работы с фторидами урана в технологических процессах по производству реакторных материалов, позволяют создать короткие и высокопроизводительные технологические схемы переработки рудных концентратов.

Степень разработанности темы. Проблема сублимационно-десублимационных процессов во фторидной технологии появилась при переработке руд редких и рассеянных элементов в конце 60-х годов XX века. Результатом работ, проведённых в СТИ НИЯУ МИФИ, Национальном исследовательском Томском политехническом университете (НИ ТПУ), МХТИ им. Д.И. Менделеева и ВНИИХТ, является разработка безводной («сухой») технологии получения циркония с использованием газообразного фтора. Доказана универсальность газообразного фтора для вскрытия всех видов концентратов и отходов, содержащих титан, цирконий, гафний и другие редкие металлы, установлены механизмы и обобщены термодинамические и кинетические закономерности процесса фторирования.

Проведённые исследования по сублимации тетрафторида циркония выявили ряд недостатков этого процесса:

- низкая скорость сублимации и, как следствие, ограниченная производительность сублимационных аппаратов;

- недостаточная эффективность отделения некоторых примесей, особенно, алюминия и других.

Специфические условия ведения сублимационно-десублимационных процессов для фторидов редких металлов (температура, коррозионная активность) вызывает необходимость продолжения исследований этих процессов с целью определения их кинетических закономерностей, аппаратурного оформления и создания методик расчёта этого оборудования. Проблема промышленного использования этого метода состоит в недостаточной изученности процесса сублимационно-десублимационной очистки фторидов металлов и отсутствии технологического оборудования пригодного для этих целей.

На Сублиматном заводе АО «СХК» действовала установка по переработке ядерно-чистых оксидов высокообогащенного урана в его гексафторид (фторирование октооксида триурана элементным фтором и десублимация гексафторида урана) – газофторидная часть технологической схемы ВОУ-НОУ (высокообогащённый уран-низкообогащённый уран). Десублимация ГФУ проводилась в кольцевых горизонтальных десублиматорах, разработанных на АО «СХК». Анализ работы этих аппаратов показал, что установленные регламентом технологические параметры процесса не обеспечивают необходимую эффективную десублимацию ГФУ из-за резкого охлаждения потока технологического газа в десублиматоре от 100-130 ^{0}С на входе до минус (70-30) ^{0}С, что приводит к образованию аэрозолей ГФУ, которые уносятся потоком газа из аппарата. Кроме того, ГФУ накапливается на ограниченной площади охлаждаемой поверхности, перекрывая выход из десублиматора, поэтому за весь период эксплуатации промышленных десублиматоров не было достигнуто проектного заполнения их продуктом.

Работа выполнялась в рамках решений и приказов НТУ Министерства РФ по атомной энергии, департамента ЯТЦ (№ 3-01/Х-38ДСП от 13.05.94, № 3-01/46ДСП от 29.08.93; № 21.1-43ДСП от 13.11.95), планов НИР и ОКР СХК, технического задания АО СХК на создание многокамерного конденсатора по договору 2.11.99 (исх. № 22-12/4411 от 21.12.99), а также Федеральной целевой программы «Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-

2010 годы и на перспективу до 2015 года» и «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года». Настоящая работа является продолжением и развитием разработок, выполняемых по фторидной технологии урана в рамках реализации подписанного 18.02.1993 г. соглашения между правительствами России и США об использовании высокообогащённого урана, извлеченного из ядерного оружия (программа ВОУ-НОУ).

Объекты исследования – сублимационные и десублимационные процессы получения тетрафторидов циркония и гафния, полученных методом гидрофторирования плавиковой кислотой и «сухого» фторирования элементным фтором, а также десублимация высокообогащённого гексафторида урана, полученного фторированием октаоксида триурана газообразным фтором.

Цель работы – разработка сублимационных и десублимационных процессов фторидной технологии получения циркония, гафния, урана и их аппаратурного оформления на основе новых научно обоснованных технологических решений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) установить кинетические закономерности процессов сублимации и десублимации тетрафторидов циркония и гафния;

2) разработать методологию для описания кинетики процессов сублимации и десублимации тетрафторидов циркония и гафния;

3) определить оптимальные условия процесса очистки тетрафторида циркония от примесей, в том числе и гафния сублимационно-десублимационными методами с использованием стружки металлического циркония, расплава фторида калия и диоксида циркония;

4) разработать конструкции оборудования для проведения сублимационно-десублимационной очистки тетрафторида циркония от примесей, в том числе и гафния, а также методики их расчёта;

5) установить путём математического моделирования и экспериментально оптимальные технологические параметры процесса десублимации высокообогащённого гексафторида урана (ВО ГФУ);

6) разработать конструкцию ядерно-безопасного кольцевого десублиматора с «тёплыми» стенками для ВО ГФУ и методику его расчёта.

Научная новизна. Установлены закономерности процесса сублимационной очистки тетрафторида циркония от примесей и вероятностный механизм десублимации фторидов циркония, гафния и урана во вновь разработанных сублимационно-десублимационном оборудовании:

1) впервые выведено путём обобщения экспериментальных данных и теоретического анализа процессов сублимации тетрафторида циркония и тетрафторида гафния (ТФГ) кинетическое уравнение, описывающее этот процесс в зависимости от условий тепло- и массопередачи к продукту;

2) установлены условия образования кластеров и роста аэрозолей ТФЦ в парогазовых смесях с образованием порошкообразного продукта с заданным гранулометрическим составом, которые доказывают, что процесс объёмной десублимации фторидов является прогнозируемым, приведены его математическое моделирование и расчёт. Экспериментально определены оптимальные условия получения продукта высокой степени чистоты;

3) впервые установлено, что использование металлической стружки циркония позволяет получать ТФЦ ядерной чистоты по примесям (кроме гафния). Добавление к исходной шихте 8-10 % стружки уменьшает в десублимате содержание алюминия – в 7 раз, никеля – более чем в 3,5 раза, кислорода – в 1,9 раза, хрома – в 1,8 раза, железа – в 2,5 раза, кремния – более чем в 2,2 раза. Добавление металлической стружки так же увеличивает скорость нагрева ТФЦ, и, следовательно, скорость его сублимации в 1,4-1,7 раза;

4) впервые установлено, что сублимация тетрафторидов циркония и гафния из расплава с фторидом калия увеличивает коэффициент их разделения с 1,3-1,6 при простой сублимации до 4,3-4,9. Сублимация из расплава с содержанием фторида калия (40±2) % мас. при оптимальной температуре 1100 К и высоте насадки 1,6 м обеспечивает снижение концентрации тетрафторида гафния в тетрафториде циркония с 2 до 0,01 %, т.е. позволяет получать продукт ядерной чистоты;

5) впервые установлено, что при взаимодействии смеси паров ТФЦ и ТФГ с диоксидом циркония происходит хемосорбционное разделение этих фторидов за счёт их селективного взаимодействия с диоксидом циркония. При этом гафний концентрируется в диоксиде и равновесный коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния в интервале температур (1073-1167) К равен (4,4±0,1). Для получения тетрафторида циркония с содержанием гафния не более 0,01 % необходимо пропустить смесь паров ТФЦ и ТФГ через слой диоксида циркония высотой 140-150 мм или над его слоем длиной 1000-1100 мм;

6) разработана математическая модель распределения потока парогазовой смеси и поля температур в десублиматоре для высокообогащённого гексафторида урана, исследован механизм заполнения этого аппарата при различных способах организации технологического процесса и определена оптимальная температура охлаждаемой поверхности (минус 10-0) ^{0}C, при которой обеспечивается заполнение аппарата не менее, чем на 98 %.

Теоретическая значимость работы

Теоретическая значимость заключается в углублении и развитии представления о процессе сублимационной очистки ТФЦ от примесей, в том числе и гафния, и установлении вероятностного механизма процесса:

1) выведено кинетическое уравнение сублимации ТФЦ и ТФГ в зависимости от условий тепло- и массопередачи;

2) установлены условия образования кластеров и роста аэрозолей ТФЦ в парогазовых смесях при объёмной десублимации тетрафторида с образованием ядерно-чистого порошкообразного продукта с заданным гранулометрическим составом;

3) показано, что использование металлической стружки циркония позволяет получать ТФЦ ядерной чистоты по примесям (кроме гафния);

4) установлено, что возможно получение ТФЦ ядерной чистоты по гафнию при сублимации тетрафторидов циркония и гафния из расплава с фторидом калия или при взаимодействии смеси паров ТФЦ и ТФГ с диоксидом циркония;

5) развиты представления о протекании процесса десублимации и распределении десублимированного ГФУ в кольцевом десублимационном аппарате.

Практическая значимость работы.

Практическая значимость работы заключается в следующем.

1) Разработаны новые способы очистки ТФЦ от примесей, в том числе и гафния, с получением ТФЦ ядерной чистоты с применением стружки металлического циркония, расплава фторида калия и порошка диоксида циркония.

2) Предложен технологический каскад и разработана методика его расчёта для разделения циркония и гафния с использованием диоксида циркония, позволяющий получать тетрафторид циркония ядерной чистоты и концентрат гафния с содержанием гафния не менее 99 %.

3) Разработаны конструкции и методики расчёта аппаратов периодического и непрерывного действий для сублимационной очистки тетрафторида циркония от примесей, в том числе и от гафния, а также кольцевого десублиматора для высокообогащённого гексафторида урана ряд конструкций испытаны в опытно-промышленных условиях.

Практические результаты работы защищены 18 авторскими свидетельствами и патентами РФ на изобретения, актами на использование результатов диссертационной работы, 3-мя Дипломами за лучшую научно-исследовательскую и лучшую опытно-конструкторскую работу от АО «Сибирский химический комбинат» Госкорпорации РОСАТОМ.

Методы исследования. Исследования сублимационно-десублимационных процессов тетрафторидов циркония, гафния и высокообогащённого гексафторида урана проведены с применением комплекса стандартных современных методов анализа: спектральным, химическим, нейтронно-активационным и атомно-адсорбционым, а также с применением методов математического планирования эксперимента.

Методология исследования. Основу методологии исследования составляет системный подход, состоящий в теоретически обоснованном формулировании научной гипотезы, планировании и выполнении экспериментов, связанных с суб-

лимацией и десублимацией фторидов циркония и гафния, сублимационной очисткой тетрафторида циркония от примесей, а также с процессом десублимации высокообогащённого ГФУ.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается проведением исследований в условиях аккредитованной лаборатории на сертифицированном современном аналитическом оборудовании; использованием и анализом адекватных математических моделей, достаточным числом проб и образцов, а также сопоставлением полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Положения, выносимые на защиту:

1) положение о зависимости процесса сублимации тетрафторидов циркония и гафния от условий тепло- и массопередачи к продукту;

2) положение об оптимальных параметрах процесса объёмной десублимации тетрафторидов циркония и гафния, позволяющих получать порошкообразный продукт высокой степени чистоты с заданным гранулометрическим составом;

3) положение об оптимальных параметрах процесса сублимационной очистки тетрафторида циркония от примесей с использованием стружки металлического циркония, фторида калия и диоксида циркония;

4) положение о распределении потока парогазовой смеси и поля температур в десублиматоре для высокообогащённого гексафторида урана, а также механизме заполнения этого десублиматора при различных способах организации технологического процесса.

Внедрение результатов работы.

Работы, проведённые в диссертации, позволили внести ряд существенных изменений в конструкцию опытно-промышленного аппарата Ц-500 и провести его промышленные испытания и внедрить на ПО «Приднепровский химический завод». На конструкцию аппарата получен патент РФ № 1818130.

Кольцевой десублиматор с «тёплыми» стенками изготовлен, внедрён и испытан в производстве получения высокообогащённого гексафторида урана на Сублиматном заводе АО «СХК» Госкорпорации РОСАТОМ. На конструкцию

этого десублиматора получен патент РФ № 2244582. В приложении К, Л приведены акт использования изобретения по патенту № 2244582 и акт научно-технической комиссии АО «СХК» о реализации научных положений докторской диссертации.

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров, специалистов и магистров направлений подготовки: химическая технология материалов современной энергетики, машины и аппараты химических и атомных производств, ядерные физика и технологии, что отражено в учебных программах дисциплин «Оборудование производств редких элементов», «Химия и технология редких и рассеянных элементов и материалы на их основе», «Технологии и оборудование предприятий ядерного топливного цикла» «Конструирование и расчёт элементов оборудования отрасли», а также при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ. Справка об использовании в учебном процессе результатов докторской диссертации приведена в приложении М.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы представлены на IV Всероссийском научно-техническом семинаре “Энергетика: экология, надёжность, безопасность” г. Томск (1998 г.), на Межвузовской отраслевой научно-технической конференции г. Новоуральск (1999 г.), Научно-технической конференции “Технология и автоматизация атомной энергетики” г. Томск (2000 г.), на 7-ой научно-технической конференции Сибирского химического комбината г. Северск (2003 г.), на Отраслевой НТК, посвященной 45-летию СГТИ г. Северск (2004 г.), на научно-практической конференции молодых работников СХК (2004 г.), на Отраслевой НТК г. Северск (2005 г.), Международных сибирских семинарах ISIF-2006, ISIF-2008, открытой научно-практической конференции молодых работников ФГУП «ГХК» (2007 г.), на научно-техническом совете СХК, на Всероссийской научно-практической конференции “Фторидные технологии” г. Томск (2009 г.), на Отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности» г. Северск (2010 г.), на II Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии» г.

Томск (2011 г.), на XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» г. Томск (2012 г.), на Отраслевой научно-технической конференции «Цирконий XXI века» г. Глазов (2014 г.), Международной научно-технической конференции, посвящённой 105-летию со дня рождения А.Н.Плановского (МНТК ПЛАНОВСКИЙ-2016) г. Москва (2016 г.).

Личный вклад автора состоит в постановке целей, формулировке задач исследований, выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, самостоятельном выполнении экспериментальных исследований либо непосредственном участии в них, обработке, интерпретации и анализе результатов, формулировке выводов и положений. Автор лично участвовал при написании статей и подготовке публикаций докладов, тезисов по теме диссертации, оформлении материалов заявок на изобретения.

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы изложены в 59 работах, в том числе в 1 монографии, 12 статях в изданиях из списка ВАК, 18 авторских свидетельствах и патентах РФ, 4 статьях и 2 тезисах докладов в изданиях, входящих в Scopus.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, основных выводов и приложений, изложена на 370 страницах машинописного текста, включает 109 рисунков, 31 таблицу, 8 приложений и содержит список литературы из 254 наименований.

1 Сублимация тетрафторидов циркония и гафния

1.1 Аналитический обзор сублимационных процессов

Переход вещества из твёрдого состояния в газообразное минуя жидкое является основой многих технологических процессов и практическое использование сублимации невозможно без детального изучения этого процесса. Анализ литературы показывает, что большинство исследований [22-27] посвящены сублимации при малоинтенсивном подводе тепла.

Сам процесс сублимации включает в себя ряд сложных и взаимосвязанных явлений, которые в конечном итоге определяют скорость подвода энергии к поверхности фазового перехода и скорость отвода образующейся паровой массы из сублимируемого слоя.

Известны три способа подвода энергии к поверхности сублимации: излучением, конвекцией и теплопроводностью. В большинстве практических случаев тепло подводится с участием двух или всех трёх видов теплообмена. Однако один из них преобладает и используется как классификационный признак.

При подводе энергии излучением можно выделить инфракрасный, индукционный, ионный, электронно-лучевой и лазерный нагревы. Авторы работ [28-33] подробно исследуют влияние каждого из этих видов нагрева на процесс сублимации. Отмечено, что нагрев излучением позволяет получать большую объёмную мощность (800-1000 Вт/см^3), но значительные тепловые потери и громоздкость используемого оборудования ограничивают применение этого вида нагрева.

Классифицируя конвективный способ подвода энергии, выделяют естественную конвекцию и вынужденную, возникающую в результате внешнего воздействия (например, вентилятора). При наличии конвективного теплоподвода характер сублимации усложняется. Интенсивность процесса зависит от соотношения скоростей потока пара, отделяющегося от поверхности сублимации (поперечный поток) и потока окружающей среды. Анализируя литературу [34-42] можно

сказать, что вопрос о влиянии конвекции на сублимационный процесс до конца не изучен.

Более распространённым является электрический нагрев сопротивлением, основанный на законе Джоуля-Ленца. Электрический ток пропускают по специальному нагревателю и выделяемое в нём тепло передают к нагреваемому веществу за счёт теплопроводности поверхности, на которой это вещество расположено. Вещество должно иметь форму теплотехнически тонкого тела, т.е. форму, которой соответствует число Био (*Bi*) не более 0,25 [28]. Само число Био определяется формулой

$$Bi = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}, \qquad (1.1)$$

где α – суммарный коэффициент теплоотдачи, Вт/(м^2·К);

d – характерный размер тела, м;

λ – коэффициент теплопроводности вещества, Вт/(м·К).

Как наиболее доступный и простой для регулирования, нагрев сопротивлением использовали и при исследовании сублимации тетрафторидов циркония и гафния.

Исследования по сублимации тетрафторидов циркония и гафния в большом объёме проводились в Томском политехническом университете на кафедре 43 физико-технического факультета под руководством Курина Н.П. В этих исследованиях изучались механизм и кинетика вакуумной сублимации фторидов в зависимости от различных факторов и условий в аппаратах периодического действия [63, 69, 106, 136].

Анализ литературных источников показывает, что различные авторы [44, 46, 61], описывая вакуумную сублимацию веществ в аппаратах периодического действия, имеют качественные и количественные расхождения в вопросах кинетики и механизма её протекания. Объяснить это можно различием свойств и способов получения используемых веществ и множеством факторов, влияющих на процесс сублимации, которые трудно учесть полностью. Отсюда следует, что необходимо дальнейшее изучение процесса сублимации применительно к кон-

кретному веществу (например, тетрафториду циркония) или группе веществ, близких между собой по свойствам (например, фториды IV группы), учитывая возможно большее количество факторов, влияющих на процесс, с целью получения кинетических уравнений, пригодных для расчётов сублимационного оборудования.

Сублимацию в зависимости от условий проведения процесса можно условно классифицировать по схеме, показанной на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Классификация способов сублимации

Возможностью сублимационного перехода при давлении близком к атмосферному обладают фториды редких элементов: рения, циркония, урана, вольфрама, бора и др. Это свойство фторидов используют для выделения их из парогазовых смесей и очистки от примесей. Во время сублимации целевой продукт очищается от низколетучих примесей, а при десублимации – от высоколетучих примесей [43].

1.2 Сублимация тетрафторидов

1.2.1 Сублимация в вакууме

1.2.1.1 Характеристика исходных тетрафторидов

Получаемый тетрафторид циркония реакторного сорта, направляемый на кальциетермическое восстановление, должен соответствовать строгим требованиям по содержанию примесей. Состав и количество этих примесей регламентируют технические условия ТУ 05.20.036-82 «Тетрафторид циркония сублимированный. Технические условия» и приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Предельно допустимые концентрации (ПДК) примесей в тетрафториде циркония

Наименование примеси	ПДК примеси, мас. %	
	в пересчёте на тетрафторид	в пересчёте на металлический цирконий
Кислород	0,050	0,0910
Азот	0,003	0,0055
Гафний	0,026	0,0470
Кремний	0,006	0,0110
Алюминий	0,015	0,0270
Никель	0,010	0,0180
Медь	0,001	0,0018
Титан	0,002	0,0036
Железо	0,040	0,0730
Хром	0,005	0,0091

Особое внимание обращает на себя гафний, как наиболее трудноотделяемая примесь.

Получение тетрафторида циркония возможно двумя способами: по содово-экстракционной технологии или по безводной технологии с использованием газообразного фтора.

По содово-экстракционной технологии тетрафторид циркония получают осаждением в виде моногидрата из упаренного реэкстракта, содержащего цирконий 125-290 г/л, гафний 0,02-0,03 % по отношению к сумме металлов и азотную кислоту 280-580 г/л, с применением стехиометрического количества 40 %-ой плавиковой кислоты. При осаждении происходит очистка циркония от кремния, никеля, хрома, титана, меди и в меньшей степени от алюминия. После фильтрования и отмывки осадок высушивают в кипящем слое при температуре (550-570) К. Удаление кристаллизационной воды происходит в потоке фтороводорода при температуре (820-840) К. За 20 минут при расходе HF (0,4-0,7) кг/кг Zr удаляется 99 % влаги. Продукт состоит, в основном, из β-ZrF_4, содержит следы моногидрата и оксофторидов $ZrO_{0,44}F_{3,12}$ и $ZrOF_2$. Общая концентрация кислорода достигает 0,4 %, что в 8 раз больше предельно допустимой нормы (см. таблицу 1.1). Для очистки ТФЦ от кислорода и других балластных примесей, а также с целью снижения его гигроскопичности применяют вакуумную сублимацию [44].

По безводной фторидной технологии наиболее эффективным в термодинамическом и кинетическом отношениях является элементный фтор. Степень фторирования цирконийсодержащих веществ, в том числе естественного происхождения (циркон, бадделеит), в случае использования фтора при температуре 570-870 К и перемешивании слоя достигает 99 % и более. При использовании в качестве сырья циркона или бадделеита газовая фаза из аппаратов фторирования содержит непрореагировавший фтор и продукты реакций: кислород и тетрафторид кремния. Эту смесь направляют на улавливание фтора с использованием свежих порций исходного циркониевого сырья и далее – на переработку тетрафторида кремния [45].

Черновой тетрафторид циркония после предварительной вакуумной сублимационной очистки от балластных примесей поступает на операцию очистки от тетрафторида гафния.

Сублимация тетрафторида гафния является наиболее эффективным методом снижения в нём содержания как металлических, так и неметаллических примесей. Появление неметаллических примесей (азот, оксид углерода, водород, вода

и фторид водорода) определяется технологией получения ТФГ и дегидратацией его моногидрата. В процессе нагревания исходного продукта вначале будет происходить интенсивное газовыделение этих компонентов из твёрдого ТФГ. В связи с этим авторы [46] рекомендуют для получения сублимата с низким содержанием газовых примесей проводить наиболее полное удаление продуктов газовыделения путём выдержки его в течение определённого промежутка времени при температуре 400-500 ^{0}C. Однако следует учитывать и тот факт, что максимально чистый продукт при однократной сублимации может быть получен лишь при степени сублимации ТФГ не превышающей 50% [47].

В опытах по изучению кинетики сублимации использовали фториды циркония и гафния, синтезированные фторированием элементным фтором оксидов этих металлов в никелевом реакторе. Далее фториды очищали вакуумной сублимацией. Десублимат измельчали в агатовой ступке до размера частиц менее 0,5 мм, измельчённый продукт подвергали ситовому анализу, результаты которого показаны в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Гранулометрический состав исследуемых фторидов

Размер зёрен, мм	Содержание фракции, %, в		
	ТФЦ, полученный		ТФГ
	фторированием элементным фтором	гидрометаллургическим способом	
до 0,050	0,99	7,56	2,28
0,050-0,063	8,14	33,10	0,17
0,063-0,100	12,73	2,12	2,28
0,100-0,160	9,00	31,38	71,82
0,160-0,200	5,74	13,88	13,73
0,200-0,315	15,68	11,96	9,72
0,315-0,400	11,83	-	-
0,400-0,630	35,89	-	-

Удельную поверхность слоя этих веществ определяли по формуле [48]

$$S_{уд} = \sum_{1}^{N} \frac{6}{\Phi_i \cdot d_i} \cdot g_i \,, \qquad (1.2)$$

где Φ – коэффициент формы;

d_i – размер частиц *i*-той фракции, м;

g_i – относительная доля частиц *i*-той фракции.

Насыпная плотность свободной засыпки фторидов находилась в пределах (2050-2300) кг/м^3, порозность слоя составляла (0,5-0,55) [48], коэффициент формы для частиц неправильной формы был принят равным 1,72 [49]. Удельная поверхность слоя, определяемая по уравнению (1.2) составила: для фторированного ТФЦ – (1,68±0,09) м^2/кг, для гидрометаллургического ТФЦ – (3,53±0,19) м^2/кг, для ТФГ – (2,20±0,12) м^2/кг.

Содержание примесей в исследуемых тетрафторидах определяли спектральным, химическим, нейтронно-активационным и атомно-абсорбционым методами. Результаты анализа представлены в таблице 1.3.

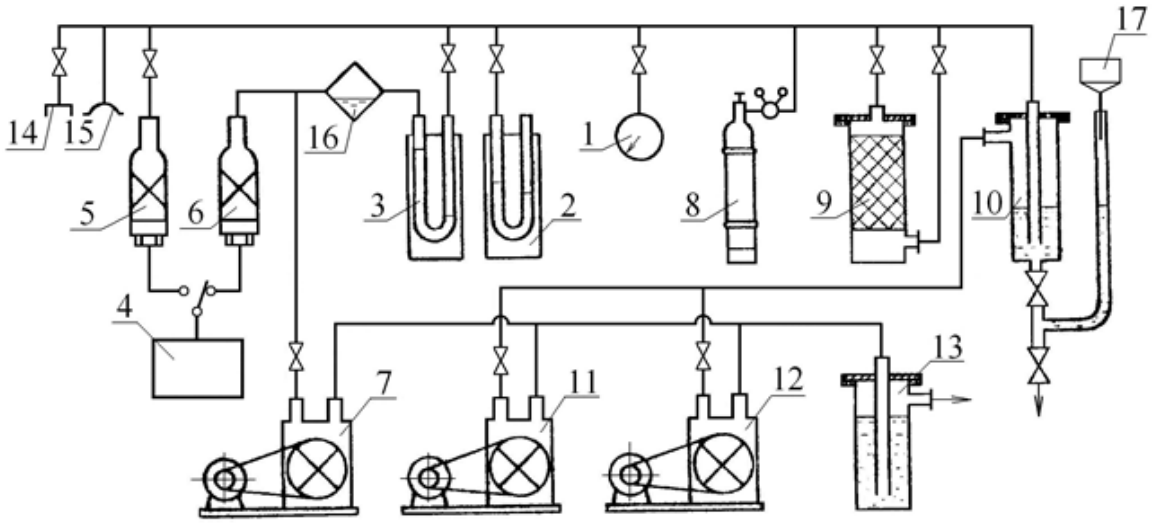
Таблица 1.3 – Содержание примесей в исследуемых фторидах

Примесь	Содержание примеси, % мас., в		
	ТФЦ, полученный		ТФГ
	фторированием элементным фтором	гидрометаллургическим способом	
Железо	0,01	0,04	0,001
Алюминий	0,03	0,015	0,005
Никель	0,003	0,01	0,003
Хром	0,02	0,005	0,005
Марганец	0,0004	-	0,001
Медь	0,005	0,001	0,005
Кальций	0,003	-	0,005
Титан	0,001	0,002	н/о
Кремний	0,03	0,006	0,01
Кислород	0,05	0,05	0,2

1.2.1.2 Описание лабораторных установок и методик проведения экспериментов

Все экспериментальные установки, используемые для проведения исследований, состояли из вакуумной системы, системы подготовки и очистки газов, суб-

лимационных аппаратов, приборов контроля и регулирования температуры. Схемы этих систем и аппаратов показаны на рисунках 1.2 и 1.3



1 – вакуумметр образцовый; 2 – манометр с ртутью; 3 – манометр с вакуумным маслом; 4 – вакуумметр термопарный; 5, 6 – датчик манометрический; 7, 12 – насос вакуумный ВН-461М; 8 – баллон с инертным газом; 9 – колонка с силикагелем; 10 – колонка с вакуумным маслом; 11 – насос вакуумный ВНК-1; 13 – емкость с щелочным раствором; 14 – штуцер; 15 – натекатель; 16 – маслоотделитель; 17 – горловина заливная

Рисунок 1.2 – Вакуумная система

Основными частями вакуумной системы и системы подготовки и очистки газов (рисунок 1.2) являлись: вакуумные насосы, приборы измерения давления, линии подачи, подготовки и очистки инертного газа и устройства очистки удаляемых из системы газообразных продуктов.

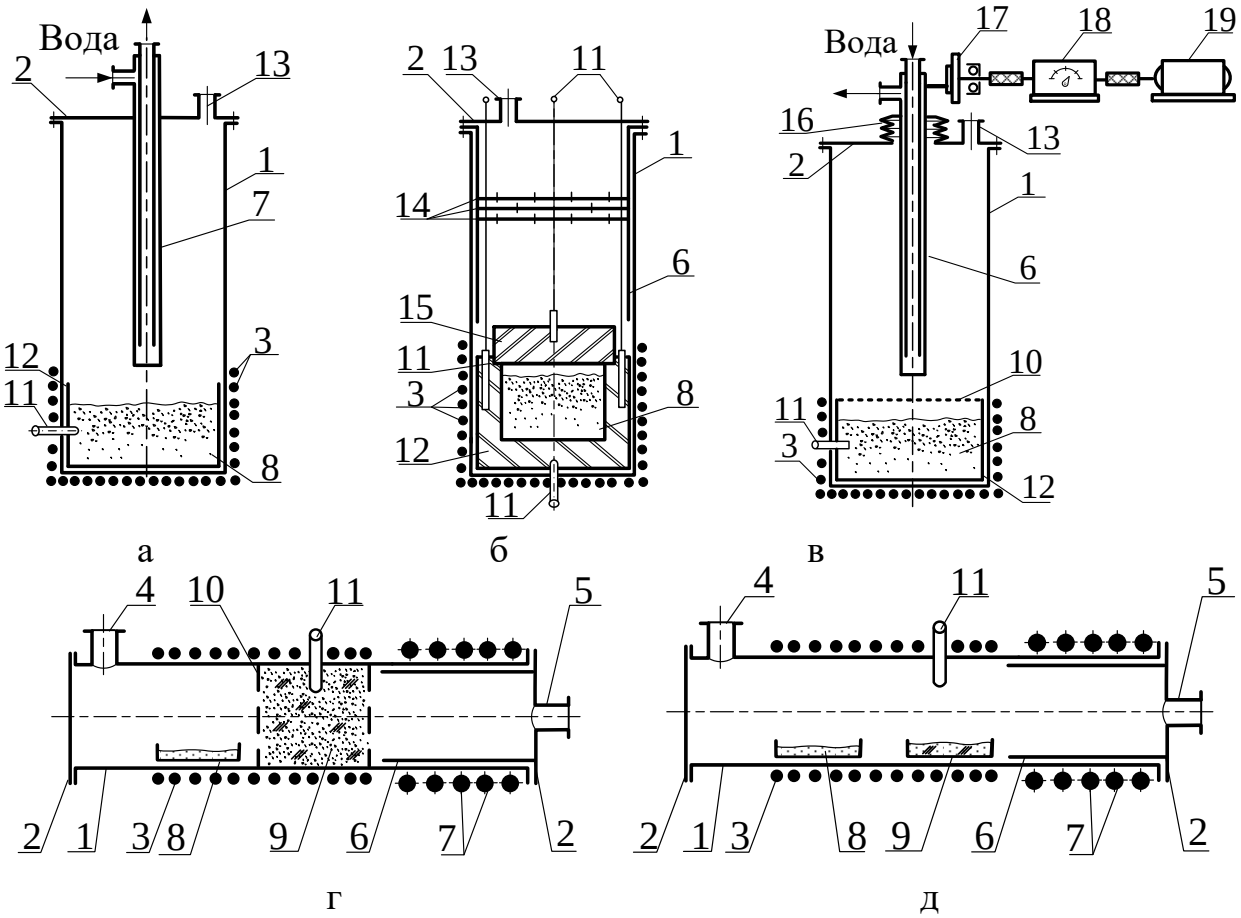
Для разряжения в системе применяли вакуумные насосы: пластинчато-роторный 11 марки ВНК-1 и пластинчато-статорный насос 12 типа ВН-461М.

В зависимости от диапазона измерения давления использовали: образцовый вакуумметр 1 марки ВО-1227 ($P = (1 \cdot 10^5\text{-}2{,}5 \cdot 10^3)$ Па), U-образный манометр 2 и 3 с рабочей жидкостью ртутью ($P = (2{,}5 \cdot 10^3\text{-}5 \cdot 10^2)$ Па) или вакуумным маслом ВМ-6 (P = (150-2500) Па) и термопарный вакуумметр 4 марки ВТ-3 с манометрическим датчиком 5 марки ПТМ-2 ($P \leq 200$ Па). Для контроля давления сравнения в манометре 3, поддерживаемого вакуумным насосом 7 марки ВН-461М, применяли манометрический датчик 6 типа ПМТ-2.

Из баллона 8 в систему подавали инертный газ, который подвергался очистке (на схеме не показано) от влаги и кислорода, для создания инертной атмосферы в аппарате и для точного фиксирования моментов начала и окончания процесса сублимации.

Для очистки и улавливания отходящих газов и пыли использовались последовательно установленные поглотительная колонка 9, заполненная силикагелем, колонка 11, заполненная вакуумным маслом, ёмкость 13, заполненная щелочным раствором, и фильтры типа ПГФ (на схеме не показаны).

Лабораторные сублимационные аппараты (рисунок 1.3) представляли собой герметичные реторты 1, изготовленные из жаростойкой стали, установленные в



1 – реторта; 2 – крышка аппарата; 3 – нагреватель; 4 – вход инертного газа; 5 – выход инертного газа; 6 – десублиматор; 7 – охлаждающий змеевик; 8 – сублимат; 9 – сорбент; 10 – сетка; 11 – термопара; 12 – тигель; 13 – штуцер; 14 – перфорированные экраны; 15 – крышка тигля; 16 – сильфон; 17 – преобразователь движения; 18 – редуктор; 19 – электродвигатель

Рисунок 1.3 – Аппарат сублимационный

горизонтальную (типа СЦОЛ-0,4 4/12-М2) или вертикальную (типа СШОЛ-1.1,0/12-М3-У4.2) электропечи 3 с электронным регулированием температуры. В реторту устанавливали тигель 13 с сублимируемым веществом 8, в ряде случаев закрываемый крышкой 15. Тигель и крышка имеют углубления для размещения спаев термопар 11. Десублиматор 6 представлял собой обечайку, на наружной (рис.1.3, а-в) или внутренней (рис.1.3, г, д) поверхности которой происходит десублимация паров. Тигель, крышка, экраны, десублиматор изготовлены из никеля марки НП-2. Охлаждаемый водой змеевик 7 предназначен для снятия теплового потока с десублиматора и защиты уплотнительных прокладок от термического разрушения. Крышки 2 реторты в зависимости от назначения аппарата имели выводы для термопар 11, штуцеры 4, 5 и 13 для входа, выхода инертного газа и вакуумирования.

Измерение и регулирование температуры обеспечивали посредством хромель-алюмелевых и хромель-капелевых термопар и вторичного прибора типа КСП-2. Точность регулирования составляла ±(3-5) градусов.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. Исследуемый тетрафторид заданной массой от 0,01 до 0,3 кг, засыпали в тигель и помещали в реторту. Реторту герметизировали, вакуумировали и устанавливали в печь, предварительно нагретую до заданной температуры. Для предотвращения сублимации исходного тетрафторида в период его нагревания в сублиматоре поддерживали давление инертного газа $(4\text{-}5)\cdot 10^5$ Па.

При нагревании стенок тигля или реторты до заданной температуры в сублиматоре создавали требуемое давление, и фиксировали момент начала сублимации. Процесс завершался после напускания в сублиматор инертного газа до атмосферного давления и охлаждения реторты.

Количество сублимированного фторида определяли с точностью (±0,01) г по разности масс тигля с фторидом до и после опыта и контролировали по массе десублимата.

1.2.1.3 Полученные результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов подвергали математической обработке, которая заключалась в определении коэффициентов уравнений регрессии и статистических параметров математических моделей с использованием метода наименьших квадратов [50]. Статистические параметры, относящиеся к экспериментальным данным, определяли исходя из предположения, что распределение случайных ошибок происходит по нормальному закону [51]. К функциям, имеющим сложный график, предварительно применяли методы выравнивания [52]. Качество аппроксимации принятых уравнений, вычисление доверительных интервалов и проверка значимости коэффициентов регрессионных уравнений проводили по критериям Фишера и Стьюдента [19, 53, 54]. Значения этих критериев брали из таблиц [50, 54]. Доверительные интервалы для средних величин определяли в соответствии с рекомендациями стандарта [20], а доверительную вероятность принимали равной 95,0 %, если в тексте нет оговорки. Статистические параметры некоторых математических моделей, полученных в настоящей работе, приведены в приложении А (таблица А.1).

При использовании метода планирования эксперимента построение плана и обработку результатов осуществляли в соответствии с рекомендациями работ [19, 21, 55, 56]. Расчёты проводили на ПЭВМ с использованием либо стандартных программ, либо программ, разработанных автором. Большинство программ используется в настоящее время в методических указаниях и пособиях по курсовому и дипломному проектированию студентов.

Сублимация малых объёмов фторидов. Исследование кинетики сублимации тетрафторида циркония (ТФЦ), состав которого представлен в таблицах 1.2 и 1.3, проводили на установках, описанных в п. 1.2.1.2, с использованием ротатабельного униформ-планирования второго порядка, матрица которого представлена в [56], и пассивного планирования эксперимента. Реализацию плана осуществляли согласно рекомендации [21]. Совместная математическая обработка резуль-

татов активного и пассивного планов (таблицы А.2-А.4) позволила получить уравнение

$$\alpha = 0{,}5183 + 4{,}214\cdot10^{-3}\cdot(T–1021) + 4{,}244\cdot10^{-2}\cdot(\tau–10{,}02) –$$
$$– 7{,}147\cdot10^{-4}\cdot(\tau – 10{,}02)^2 – 3{,}014\cdot10^{-4}\cdot(T – 1021)\cdot(\tau – 10{,}02), \qquad (1.3)$$

где α – степень сублимации, доли от 1;

T – температура процесса сублимации, К;

τ – время сублимации, с,

которое является формализованной математической моделью сублимации малых объёмов ТФЦ. Анализ уравнения показывает, что степень сублимации (α) возрастает с увеличением продолжительности и температуры сублимации. Кинетические зависимости степени сублимации от продолжительности процесса для различных температур показаны на рисунке 1.4.

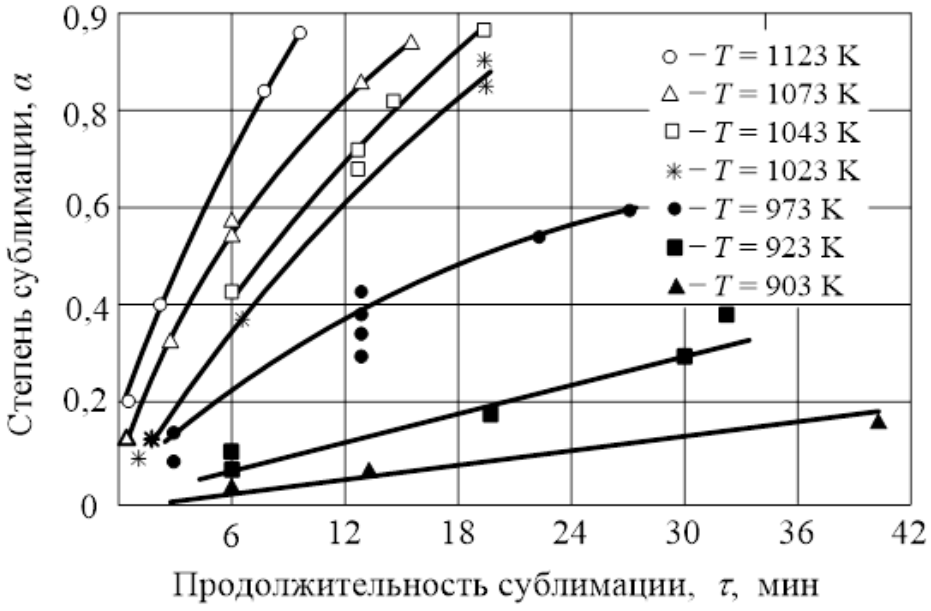


Рисунок 1.4 – Зависимость степени сублимации ТФЦ от продолжительности процесса

Следует отметить, что для температур менее 973 К зависимости степени сублимации от времени процесса носят линейный характер, а при температурах выше 1023 К они соответствуют сигмовидному типу. Полученные данные линеаризуются в координатах $[1–(1–\alpha)^{1/3}] = f(\tau)$ (рисунок 1.5).

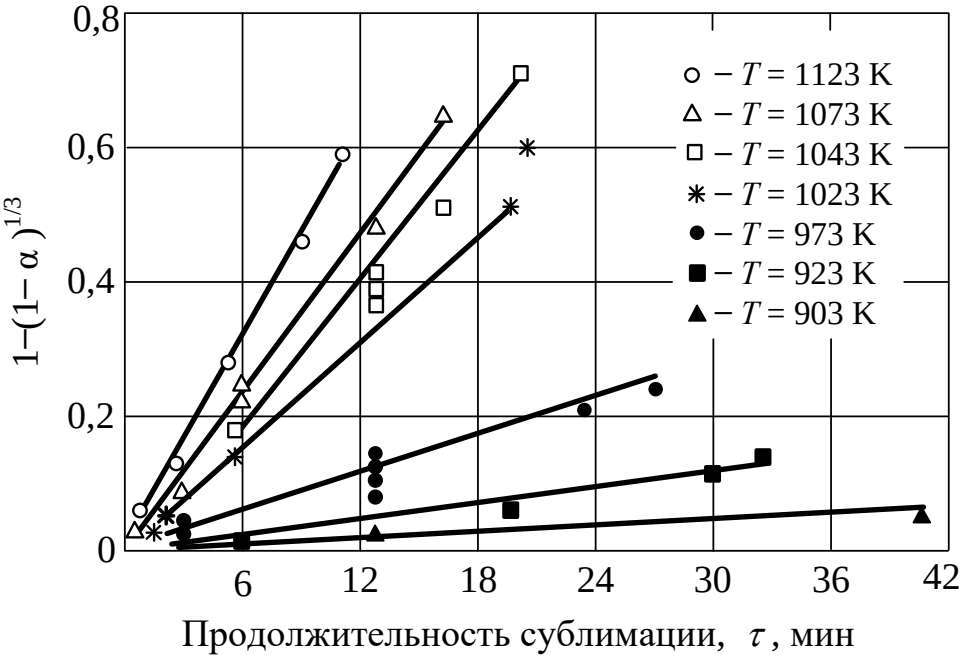


Рисунок 1.5 – Зависимость параметра [1– (1–α)$^{1/3}$] от продолжительности процесса

Коэффициент линейной корреляции равен 0,97-0,99, что позволяет предполагать, что сокращение размеров кристаллов фторида циркония происходит по закону «сжимающейся сферы». Определённый интерес представляет зависимость ln$K$ = f(1000/T) (рисунок 1.6), которая получена при использовании констант скоростей сублимации ТФЦ, рассчитанных для различных температур по уравнению

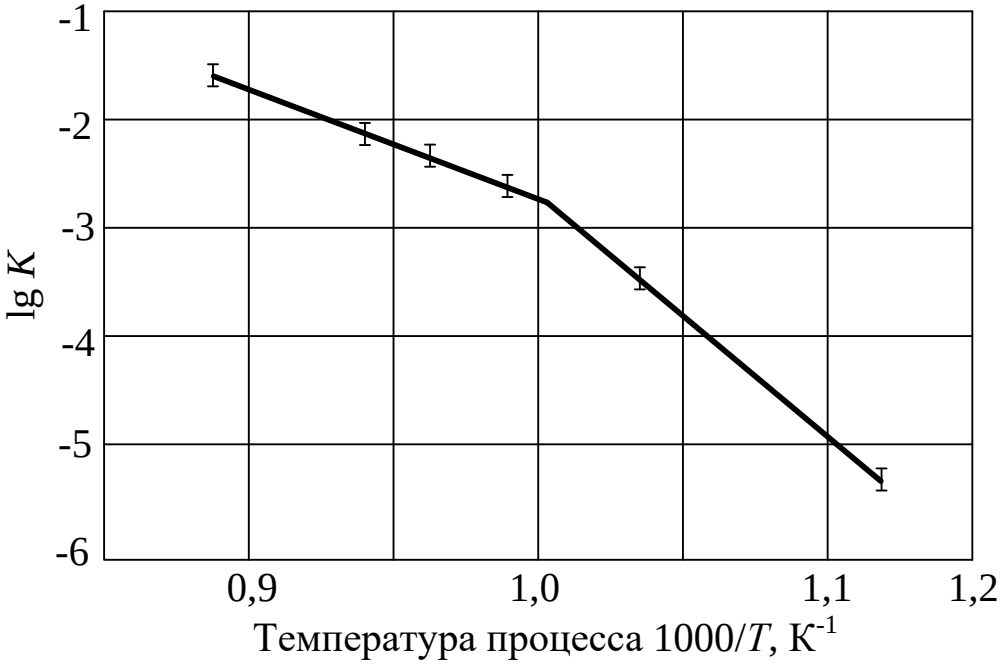


Рисунок 1.6 – Зависимость параметра lg$K$ от относительной температуры 1000/Т

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = K\cdot\tau, \qquad (1.4)$$

где α – степень сублимации ТФЦ, доли от 1;

K – константа скорости сублимации;

τ – продолжительность сублимации ТФЦ, мин.

Анализ полученной зависимости (рисунок 1.6) показывает, что она состоит из двух прямолинейных участков, соединяющихся в области температуры 1023 К, что указывает на изменение механизма процесса сублимации.

Если в области температур (903-1023) К процесс контролируется согласно [57-59] теплопередачей и при этом расчётное значение кажущейся энергии активации процесса (181 кДж/моль) не очень сильно отличается от значения теплоты фазового перехода ТФЦ (237,1 кДж/моль), то при температурах (1023-1123) К лимитирующей стадией процесса, по-видимому, является уже массоперенос, и в этом случае значение теплоты фазового перехода значительно отличается от значения кажущейся энергии активации процесса (79 кДж/моль).

Учитывая нестационарность продукта, согласно рекомендациям работы [60], в качестве функции отклика и параметра процесса сублимации ТФЦ и ТФГ использовали величину относительной скорости сублимации, W:

$$W = \frac{2\cdot(m_0 - m_к)}{\tau\cdot(m_0 + m_к)}, \qquad (1.5)$$

где m_0, $m_к$ – масса сублимируемого вещества в начальный и конечный момент времени, кг.

Данные по кинетике вакуумной сублимации ТФЦ, содержащего 0,03 % мас. гафния и ТФГ, содержащего 0,01 % мас. циркония, полученные в результате реализации пассивного эксперимента, приведены в приложении А (таблица А.5) и графически представлены в виде зависимостей $\ln W = f(1000/T)$ на рисунке 1.7.

Анализ полученных зависимостей показывает, что они описываются двумя прямыми линиями, имеющими излом: для ТФЦ в области температуры 1023 К, для ТФГ – 1043 К.

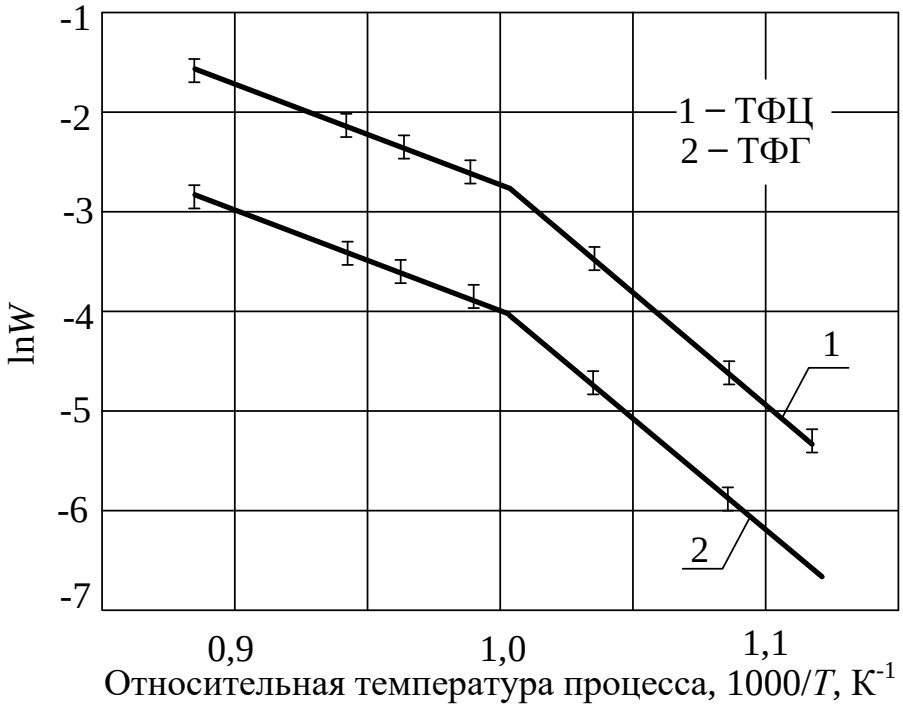


Рисунок 1.7 – Зависимость параметра ln$W$ от относительной температуры (1000/T)

Математическая обработка экспериментальных данных позволяет получить уравнения кинетики сублимации тетрафторидов циркония и гафния, соответственно:

- для температурного интервала (873-973) К

$$W = 3{,}21 \cdot 10^{7} \cdot \exp(-116000/R \cdot T); \qquad (1.6, \text{а})$$

$$W = 6{,}48 \cdot 10^{7} \cdot \exp(-182000/R \cdot T); \qquad (1.6, \text{б})$$

- для температурного интервала (1073-1123) К

$$W = 125{,}17 \cdot 10^{7} \cdot \exp(-60000/R \cdot T); \qquad (1.7, \text{а})$$

$$W = 98{,}69 \cdot 10^{7} \cdot \exp(-64000/R \cdot T). \qquad (1.7, \text{б})$$

Анализ полученных уравнений и графических зависимостей показывает, что в температурном интервале (873-973) К процесс сублимации лимитируется стадией теплопередачи, а в области (1073-1123) К – стадией массопереноса, осложняющимися диффузией паров тетрафторида через слой порошкообразного материала и «золы», которые образуются в виде несублимирующихся остатков, окалины и т.п.

При сублимации фторидов в ходе процесса в них увеличивается доля несублимирующихся остатков. Кроме того, сублимирующийся продукт дополнительно загрязняется фторидами конструкционных материалов самого сублиматора (железа, никеля и др.), что, несомненно, должно сказаться на скорости сублимации. С целью определения этого влияния методом ротатабельного униформпланирования второго порядка исследовали зависимость скорости сублимации ТФЦ от степени разбавления его дифторидом никеля, выполняющим функции образующихся примесей («золы»).

Степень разбавления ТФЦ определяли по уравнению

$$C_p = \frac{m_1}{m_2}, \tag{1.8}$$

где m_1, m_2 – массы дифторида никеля и ТФЦ, соответственно, кг.

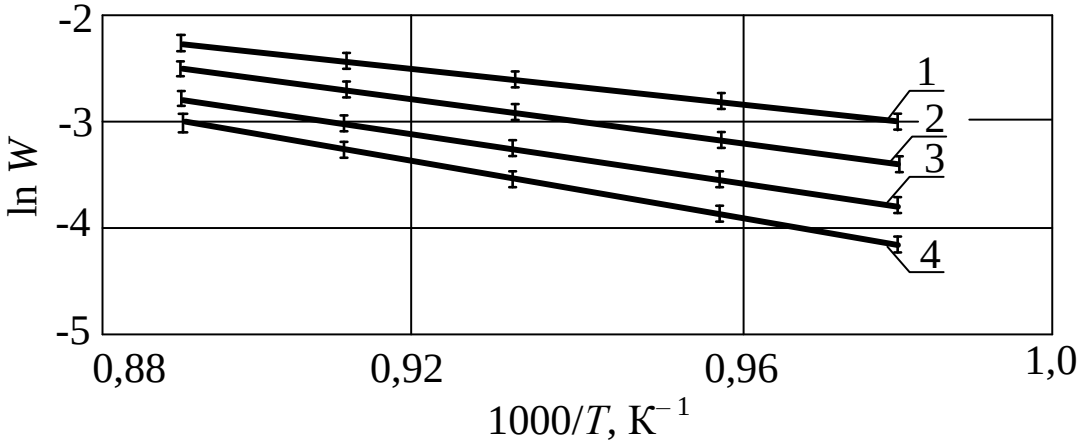
Значение границ факторного пространства и результаты исследований приведены в приложении А (таблицы А.6 и А.7).

Зависимость изменения относительной скорости сублимации от температуры сублимации и степени разбавления имеет вид

$$W = 38{,}18\cdot10^{-3} + 10{,}96\cdot10^{-3}\cdot T - 12{,}80\cdot10^{-3}\cdot C_p + 5{,}8\cdot10^{-3}\cdot C_p^{\,2}. \tag{1.9}$$

Анализ уравнения показывает, что относительная скорость сублимации возрастает с увеличением температуры и уменьшается при увеличении степени разбавления.

На рисунке 1.8 приведены линеаризованные зависимости логарифма относительной скорости сублимации от обратной температуры при различной степени разбавления ТФЦ дифторидом никеля.



1 – степень разбавления 0,01; 3 – степень разбавления 0,26;
2 – степень разбавления 0,15; 4 – степень разбавления 0,50

Рисунок 1.8 – Зависимость $\ln W = f(1000/T)$ при различной степени разбавления ТФЦ дифторидом никеля

Полученные данные использовали для расчёта значений кажущейся энергии активации, E_a, процесса. Получили, что для степени разбавления C_p = 0,26 E_a = 94,7 кДж/моль, а при C_p = 0,5 E_a = 113,4 кДж/моль. Это указывает на увеличение диффузионного сопротивления при фазовом переходе с увеличением концентрации примесных фторидов или «золы» и согласуется с данными работ [61, 62].

Ранее [46] было установлено влияние давления на скорость процесса сублимации. С целью уточнения этого явления были продолжены исследования по влиянию давления остаточных газов на кинетику сублимации ТФЦ и ТФГ с различным содержанием гафния и циркония, соответственно.

Исследования проводили методом пассивного эксперимента при температурах от 933 до 1073 К. Результаты исследований графически представлены на рисунках 1.9 и 1.10.

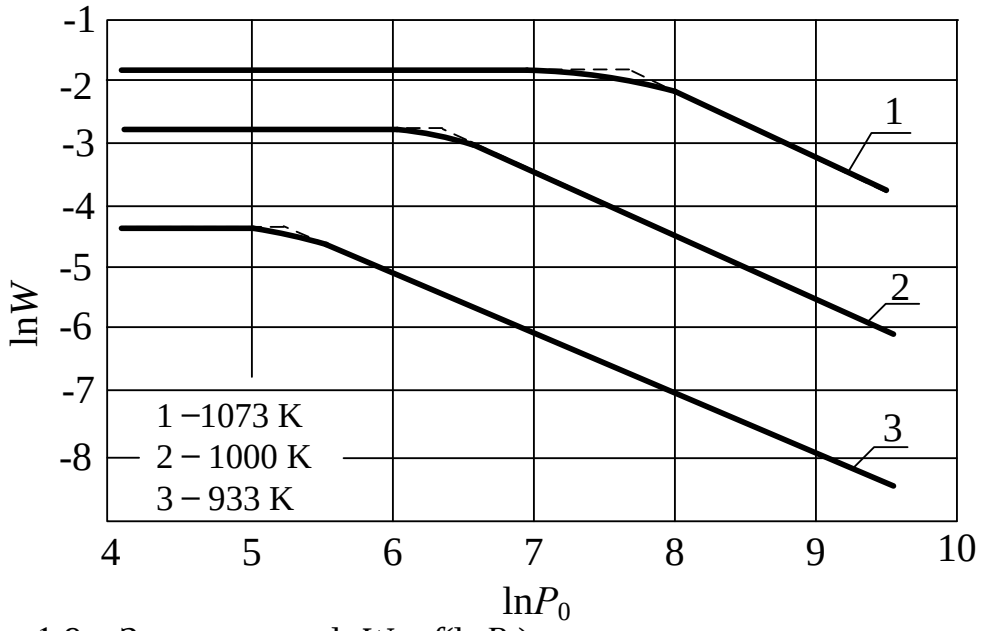


Рисунок 1.9 – Зависимость ln$W$ = f(lnP_0) при различных температурах процесса для ТФЦ

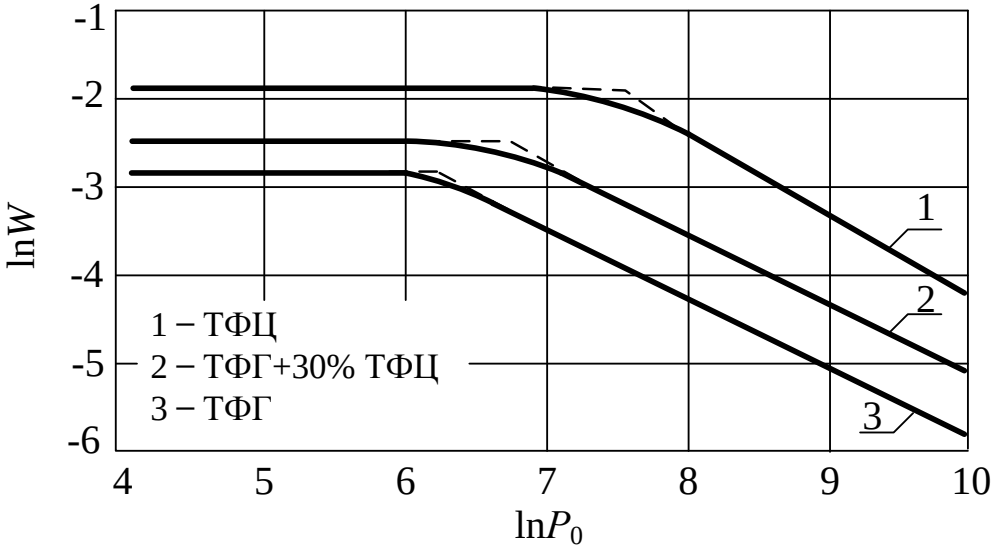


Рисунок 1.10 – Зависимость ln$W$ = f(lnP_0) при температуре 1073 К для различных тетрафторидов

Анализ полученных зависимостей ln W = f(ln P_0) показывает, что они могут быть представлены двумя линейными участками. Первый участок указывает на независимость логарифма скорости сублимации (ln W) от логарифма давления остаточных газов (ln P_0), а второй – на уменьшение её с ростом давления, что отвечает диффузионному и конвективному механизму массопереноса паров ТФЦ и

ТФГ в ядре газового потока. Между (900-4000) Па для ТФЦ и (400-1300) Па для ТФГ находится переходная область.

Аналитический вид зависимостей в диффузионной области массопереноса выражается уравнением

- для ТФЦ: $W = 297{,}9/P$; (1.10 а)

- для ТФГ: $W = 58{,}3/P$. (1.10 б)

Соотношение скоростей сублимации при давлении больше 4000 Па, равное 5,1, можно рассматривать как оценочную величину равновесного коэффициента разделения циркония от гафния методом сублимации.

В результате проведённых исследований установлено, что:

- сублимация – это сложный физико-химический процесс, на который оказывают заметное влияние ряд факторов: температура, давление, время, концентрация примесей;

- сублимация фторидов циркония и гафния протекает с высокой скоростью и выходом продукта, как в инертной атмосфере, так и в вакууме;

- для описания кинетики процесса сублимации фторидов применимо уравнение «сжимающейся» сферы. Это указывает на то, что процесс лимитируется стадиями теплопередачи и массопереноса, осложнёнными диффузией паров тетрафторида в ядро газового потока через слой исходного продукта и «золы».

Сублимация фторидов больших объёмов. Анализ результатов первых полупромышленных испытаний по сублимации ТФЦ и возможности применения полученных нами (см. выше) и рядом других исследователей [45, 47] эмпирических уравнений для определения скорости процесса и расчёта сублиматоров показал, что реальные скорости процессов в укрупнённых и опытно-промышленных аппаратах значительно ниже, чем вычисленные по результатам лабораторных исследований [63]. Для внедрения процесса сублимации в производство и с целью выяснения зависимостей, позволяющих прогнозировать кинетику сублимации в промышленных масштабах, необходимо более глубоко и детально исследовать процесс сублимации порошкообразного слоя размерами и объёмом бóльшими, по сравнению с использованными ранее.

Исследования проводили с ТФЦ, состав которого представлен в таблицах 1.2 и 1.3, в реакторе, изображённом на рисунке 1.3, б, по методике, описанной в п.1.2.1.2. Отличие состояло в том, что навеску ТФЦ в количестве 300,0 г до начала сублимации выдерживали в электропечи при температуре (1120-1130) К при давлении аргона ($4 \cdot 10^5$) Па в течение двух часов для образования спёка тетрафторида. После охлаждения и определения плотности спёка последний снова помещали в реактор для исследования. По окончании процесса сублимации остаток, имеющий форму цилиндра, вынимали из тигля, определяли площадь его наружной поверхности и остаток подвергали анализу на плотность.

В ходе процесса сублимации площадь наружной поверхности остатка уменьшалась. Поэтому за площадь тепловоспринимающей поверхности ТФЦ принимали среднее арифметическое от начальной площади поверхности навески и площади наружной поверхности остатка.

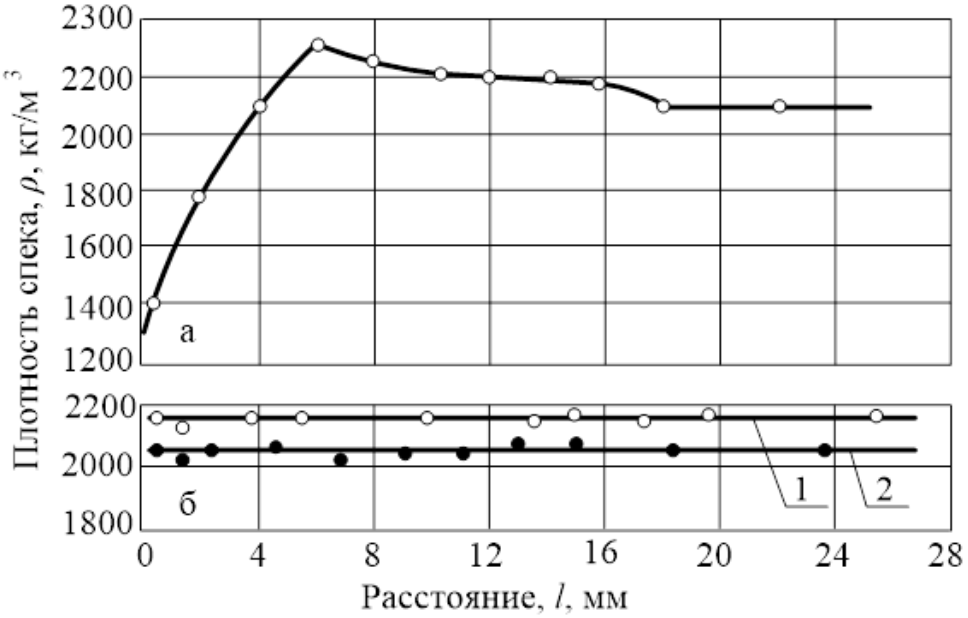
Данные, характеризующие процесс сублимации в каждом опыте, приведены в приложении А (таблицы А.8 и А.9).

При исследовании спечённых остатков на плотность после сублимации было установлено:

1) спёк имеет по радиусу три зоны, отличающиеся по плотности (рисунок 1.11).

Первая зона прилегает к поверхности испарения ($l \leq 4$ мм) и имеет плотность ниже плотности исходного спёка, образовавшегося до начала процесса сублимации. Плотность в этой зоне возрастает с уменьшением радиуса спёка. Вторая зона имеет плотность выше, чем у исходного спёка и характеризуется наличием максимума ($4 < l \leq 18$ мм). Третья зона, самая удалённая от поверхности испарения($l > 18$ мм), отличается постоянством плотности по радиусу, причём значение плотности практически совпадает с исходным.

Сложный характер этой зависимости можно объяснить следующим образом. Процесс сублимации тетрафторида циркония, вследствие низкой его теплопроводности (0,26 Вт/(м·К) [64]), протекает не во всём объёме зернистого слоя, а только вблизи поверхности, воспринимающей тепловую энергию. Это приводит



а – в процессе сублимации; б – при отсутствии сублимации
1 – Т = 1074 К; 2 – Т = 976 К

Рисунок 1.11 – Зависимость плотности по сечению образца спёка ТФЦ

к снижению плотности в приповерхностной части образца. Пар, образовавшийся в результате сублимации этого слоя, перемещается не только наружу к десублиматору, но и в глубь слоя, где происходит его десублимация на поверхности зёрен исходного тетрафторида циркония, несублимирующегося из-за недостатка тепловой энергии. Это служит причиной повышения плотности во второй зоне. В третей зоне, в которую затруднён доступ пара и тепловой энергии, сохраняется значение плотности из-за возможного отсутствия в этой части процессов сублимации и десублимации.

Как следует из сравнения графиков на рисунке 1.11 процесс спекания зернистого материала в отсутствие сублимации не может привести к такому значительному перераспределению плотности в объёме спёка, как при протекании процесса сублимации. Следует также учесть, что доверительный интервал для единичного измерения плотности составляет (±49) кг/м^3 (2,2 %), и ошибка в измерении в этом случае исключается.

Из вышесказанного следует, что характер зависимости плотности от радиуса спёка объясняется протеканием сублимации в объёме продукта по зонам и частичной десублимацией пара во внутренней более холодной части слоя;

2) содержание десублимата в остатке определялось графическим интегрированием по данным таблицы А.9 с использованием ПЭВМ по программе SIG [65, 66]. Полученные результаты приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Содержание десублимата в остатке

№ опыта	Масса десублимата в остатке, г	Содержание, c, %	№ опыта	Масса десублимата в остатке, г	Содержание, c, %
1	36,20	10,71	12	38,39	14,20
2	39,90	15,50	13	20,96	9,87
3	9,39	5,19	14	41,64	15,37
4	8,00	2,15	15	10,60	8,22
5	13,74	7,83	16	2,49	2,02
6	18,88	9,82	17	1,92	1,67
7	35,53	12,35	18	1,28	0,88
8	14,08	3,71	19	12,10	6,39
9	14,23	8,51	20	4,32	2,82
10	13,67	6,84	21	6,76	3,83
11	16,52	7,70	22	12,34	6,33

Видно, что содержание десублимата в остатке для некоторых опытов превышает 15 % и зависит от степени сублимации и давления остаточных газов в соответствии с уравнением [67]

$$(c + в\cdot\alpha)^{-1} = a_0 + a_1\cdot P, \qquad (1.11)$$

где c – содержание десублимата в остатке, мас. доли;

α – степень сублимации, доли;

P – остаточное давление газов, Па;

a_1 – эмпирическая константа, $Па^{-1}$;

a_0, $в$ – эмпирические константы.

Эмпирические константы равны:

- при $P < 610$ Па: $a_1 = (9,7\pm2,5)\cdot10^{-3}$ $Па^{-1}$, $a_0 = 2,8\pm1,2$, $в = 0,140\pm0,04$;

- при $P \geq 610$ Па: $a_1 = (1,69\pm0,30)\cdot10^{-3}$ $Па^{-1}$, $a_0 = 7,68\pm0,38$, $в = 0,140\pm0,021$.

Снижение содержания десублимата в остатке при увеличении степени сублимации свидетельствует о том, что основная масса тетрафторида десублимируется на частицах остатка в начале процесса;

3) скорость процесса сублимации линейно зависит от разности четвёртых степеней температур источника тепловой энергии, T_u, и поверхности сублимации, T_c, и описывается уравнением

$$W = \frac{C_n \cdot (T_u^4 - T_c^4)}{\Delta H}, \qquad (1.12)$$

где W – скорость сублимации, отнесённая к площади тепловоспринимающей поверхности слоя, кг/(м^2·с);

C_n – приведённый коэффициент лучеиспускания, Вт/(м^2·К^4);

ΔH – энтальпия сублимации ТФЦ, Дж/кг;

T_u – температура источника тепловой энергии, К;

T_c – температура сублимации, К.

Линеаризация данных в координатах $W = f\ (T_u^4 - T_c^4)$ (рисунок 1.12) указывает на то, что в исследованной области температуры и давления скорость процесса сублимации лимитируется теплопередачей от поверхности нагрева к наружной поверхности слоя, причём передача тепловой энергии происходит преимущественно за счёт излучения;

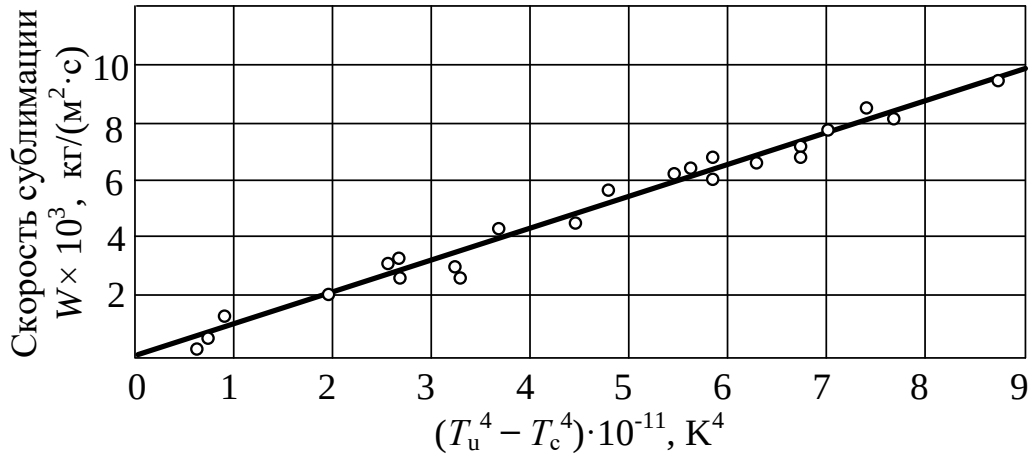


Рисунок 1.12 – Зависимость скорости сублимации от приведённой температуры

4) сублимации подвергается не весь слой, а лишь его часть, прилегающая к тепловоспринимающей поверхности. Данные о величине зоны сублимации, найденные графическим методом с использованием результатов работы [45] и таблицы А.8, приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Значение толщины зоны сублимации

№ опыта	Толщина зоны сублимации, мм	№ опыта	Толщина зоны сублимации, мм	№ опыта	Толщина зоны сублимации, мм
1	2,4	10	1,9	18	6,5
2	2,7	11	7,5	19	4,1
4	3,0	12	4,5	20	4,9
5	3,8	13	3,5	21	5,2
6	4,0	14	3,8	22	6,1
7	3,2	15	1,7		
9	5,9	17	6,3		

Анализ данных, приведённых в таблицах 1.5 и А.8, показывает, что скорость сублимации, W, и толщина зоны сублимации, δ, связаны между собой линейной зависимостью

$$\delta = (0{,}99 \pm 0{,}56) - (614 \pm 97) \cdot W. \qquad (1.13)$$

Существование зависимости, описываемой уравнениями (1.12) и (1.13), обусловливает наличие линейной связи между величинами толщины зоны сублимации и разности $(T_u^4 - T_c^4)$. Эта связь описывается регрессионным уравнением

$$\delta = 0{,}92 + 0{,}69 \cdot 10^{-11} \cdot (T_u^4 - T_c^4). \qquad (1.14)$$

Из этого соотношения следует, что повышение температуры поверхности нагрева приводит не к увеличению температуры слоя сублимирующихся веществ, как это допускалось ранее [68, 69], а к возрастанию толщины зоны сублимации, т.е. к увеличению скорости процесса. Эти выводы полностью согласуются с теоретическими положениями о невозможности перегрева твёрдой фазы в процессе её сублимации при использовании традиционных источников нагрева [70, 71] и высказанные нами ранее предположения о механизме процесса;

5) зависимость площади наружной тепловоспринимающей поверхности слоя, F, от степени сублимации удовлетворительно описывается уравнением

$$F = F_0 \cdot (1 - \alpha)^n, \qquad (1.15)$$

где F_0 – площадь наружной поверхности слоя до начала сублимации, м^2;

n – показатель сокращения поверхности, характеризующий геометрическую форму слоя и условия подвода к нему тепла.

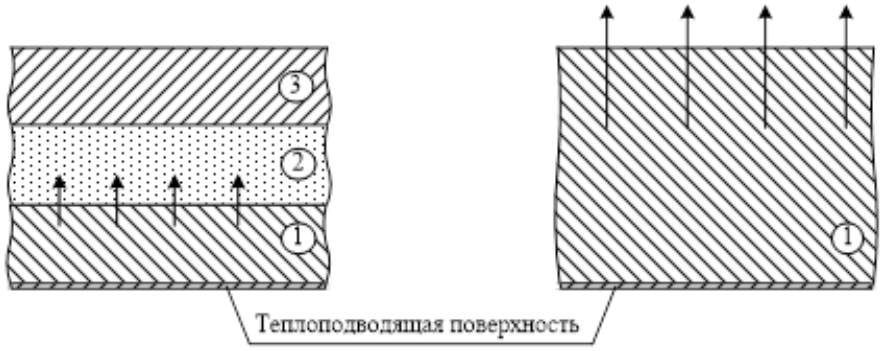
Высокое значение коэффициента корреляции (0,9942) для связи, описываемой регрессионным уравнением, полученным по данным таблицы А.8

$$\ln F = (4{,}911 \pm 0{,}017) + (0{,}574 \pm 0{,}030)\cdot\ln(1 - \alpha), \qquad (1.16)$$

указывает на то, что уравнение (1.14) может быть использовано для описания «сжатия» не только сферы, но и слоёв другой формы, при этом в качестве характерного размера сублимирующегося материала можно применять их эквивалентный радиус.

1.2.1.4 Вывод обобщённого уравнения кинетики сублимации

Анализируя всё вышесказанное и принимая во внимание экспериментально установленный факт, что основная масса десублимата в остатке образуется в начальный стадии сублимации, с целью упрощения итогового кинетического уравнения, весь процесс сублимации можно разбить на два периода. В течение первого периода, τ_0, образующиеся пары́ десублимируются в объёме твёрдого слоя тетрафторида, не покидая его, а во втором периоде, τ_1, идёт полное удаление пара из порошкообразного продукта (рисунок 1.13).



а – для периода τ_0 б – для периода τ_1

1 – слой продукта при температуре сублимации; 2 – не прогретый слой, в котором происходит десублимация пара; 3 – не прогретый слой продукта

Рисунок 1.13 – Схема сублимации продукта

Тогда можно записать

$$\frac{dm}{d\tau} + \frac{dm'}{d\tau} = W \cdot F\,, \tag{1.17}$$

где m – масса фторида, покинувшая слой твёрдого продукта, кг;

m' – масса фторида в остатке, кг;

$\tau = \tau_0 + \tau_1$ – продолжительность сублимации, с;

F – площадь тепловоспринимающей поверхности слоя, м^2;

W – скорость сублимации, отнесённая к площади тепловоспринимающей поверхности слоя, кг/(м^2·с), определяемая по формуле [67]

$$W = \frac{\sigma \cdot (T_n^4 - T_c^4)}{\left[\frac{1}{\varepsilon_T} + \frac{F_o}{F_n} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_u} - 1\right)\right] \cdot \Delta H}\,; \tag{1.18}$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м^2·К^4);

T_n – температура источника тепловой энергии, К;

T_c – температура сублимации фторида, К, равная

- для ТФЦ в интервале температур (889-1154 К), [72]

$$T_c = \frac{11600}{14{,}82 - \lg P}\,; \tag{1.19}$$

- для ТФГ в интервале температур (724-926 К), [73]

$$T_c = \frac{11895}{14{,}44 - \lg P}\,, \tag{1.20}$$

где P – остаточное давление, Па;

ε_u – степень черноты материала теплоподводящей поверхности (для никеля 0,48 [74]);

ε_T – степень черноты сублимирующегося материала; для фторидов металлов IV группы, определённая нами и равная 0,332 [68];

F_0 – начальная площадь поверхности слоя, м^2;

F_n – площадь поверхности сублимации, м^2;

ΔH – энтальпия сублимации фторида, Дж/кг.

Подставляя известные величины в уравнение (1.17), после разделения переменных и интегрируя в пределах от 0 до τ_0 и от 0 до m_0', где $m_0' = c \cdot m_0$, c – со-

держание десублимата в слое продукта при $\alpha = 0$, доли; m_0 – начальная масса фторида, кг, для первого периода времени получим уравнение

$$\tau_0 = \frac{c \cdot (1 + E)}{K_T} \cdot \frac{m_0}{F_0}, \qquad (1.21)$$

где E – параметр, зависящий от свойств поверхностей поверхности и продукта, определяемый по формуле

$$E = \frac{F_0}{F_n} \cdot (\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_u} - \varepsilon_T); \qquad (1.22)$$

K_T – постоянная, по своему физическому смыслу являющаяся константой скорости сублимации зависящая от температуры (далее для краткости – «постоянная скорости теплопередачи»), кг/(м^2·с), и определяемая по формуле [67]

$$K_T = \frac{\sigma \cdot \varepsilon_T \cdot (T_n^4 - T_c^4)}{\Delta H}. \qquad (1.23)$$

Значение параметра c определяется по формуле [67]

$$c = \frac{1}{a_0 + a_1 \cdot P}, \qquad (1.24)$$

где a_0, a_1 – эмпирические константы (см. с. 40).

Для второго интервала интегрирования от τ_0 до τ в уравнении (1.17) второе слагаемое в левой части будет равно нулю и, учитывая зависимости (1.15), (1.19), (1.22), (1.23) и то, что $m = \alpha \cdot m_0$, получим исходное дифференциальное уравнение

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{K_T \cdot (1 - \alpha)^n}{1 + E \cdot (1 - \alpha)^n}. \qquad (1.25)$$

После разделения переменных и интегрирования в пределах от τ_0 до τ и от 0 до α, получим выражение

$$\tau = \tau_0 + \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{K_T \cdot (1 - n)} + \frac{E \cdot \alpha}{K_T}. \qquad (1.26)$$

Подставляя τ_0 из уравнения (1.21) и вводя коэффициент γ, который учитывает возможность наложения во времени процессов образования десублимата в

объёме слоя и сублимации с удалением пара из его объёма, уравнение (1.26) примет вид

$$\tau = \frac{1}{K_T}\left[\gamma\cdot(1+E)\cdot c + \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} + E\cdot\alpha\right], \qquad (1.27)$$

где γ – коэффициент, изменяющийся от 0 до 1.

Анализ экспериментальных данных с применением регрессионных методов показал, что этот коэффициент зависит только от остаточного давления:

- при $P > 290$ Па $\gamma = 0{,}30 - \frac{115}{P} - \frac{9{,}0\cdot 10^4}{P^2}$; (1.28)

- при $P \le 290$ Па $\gamma = 1$.

Для ускорения расчёта продолжительности процесса сублимации по уравнениям (1.17)-(1.24) и (1.27), (1.28) составлена вычислительная программа для ПЭВМ.

С целью определения применимости уравнения (1.27) для расчёта времени процесса сублимации фторидов в бóльших масштабах и оценки его точности была проведена статистическая обработка данных, полученных в лабораторных аппаратах с загрузкой ТФЦ до 300 г. Из сравнения значений критерия Фишера следует, что проверяемое уравнение имеет информационную ценность даже при весьма большой доверительной вероятности (99,5 %) [50]. Сравнительно небольшое значение стандартного отклонения позволяет применять это уравнение для инженерных расчётов при определении продолжительности сублимации любого количества тетрафторида циркония, полученного методом прямого фторирования.

Однако попытки использовать данное уравнение для обработки экспериментальных данных, полученных при испытаниях опытно-промышленного сублиматора с загрузкой по исходному фториду до 500 кг, показали его непригодность для описания кинетики процесса сублимации тетрафторида циркония, полученного гидрометаллургическим способом. Реальные скорости процесса сублимации были на один, два порядка меньше, чем определённые по уравнению (1.27). По-видимому, скорость сублимации тетрафторида этого вида контролируется не только теплопередачей, как это было показано, но и массопереносом.

В связи с этим возникает необходимость обобщения уравнения кинетики с целью возможности его применения для описания процесса сублимации фторидов, полученных разными способами.

Для вывода обобщённого уравнения кинетики используем метод сложения сопротивления [75]. Запишем уравнение (1.17), при отсутствии десублимации на частицах тетрафторида (т.е. $\frac{dm'}{d\tau} = 0$) в виде

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{F \cdot K_D \cdot W}{K_D + W}, \tag{1.29}$$

где K_D – постоянная, по своему физическому смыслу являющаяся константой скорости сублимации зависящая от массопереноса (далее для краткости – «постоянная скорости массопередачи»), кг/(м^2·с).

После подстановки W из выражения (1.18), уравнение примет вид

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{F_0 \cdot K_D \cdot K_T \cdot (1-\alpha)^n}{m_0 \cdot \left[K_D + K_T + K_D \cdot E \cdot (1-\alpha)^n\right]}, \tag{1.30}$$

где K_T – константа скорости теплопередачи, кг/(м^2·с), уравнение (1.23);

E – из уравнения (1.22).

Поскольку выполняется условие $\frac{dm'}{d\tau} = 0$, то после разделения переменных в уравнении (1.30) можно осуществить интегрирование в пределах от 0 до τ и от 0 до α. В результате получается уравнение

$$\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} + \frac{K_D \cdot E}{K_D + K_T} \cdot \alpha = \frac{F_0}{m_0} \cdot \frac{K_D \cdot K_T}{K_D + K_T} \cdot \tau. \tag{1.31}$$

Анализ полученного уравнения показывает, что:

1) если $K_D >> K_T$, то уравнение (1.31) переходит в выражение (1.26) для случая $\tau_0 = 0$, когда продолжительность сублимации отсчитывается с момента начала десублимации тетрафторида на конденсаторе. В этом случае лимитирующей стадией процесса является теплопередача;

2) если $K_D << K_T$, то уравнение (1.31) переходит в выражение

$$\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} = \frac{F_0 \cdot K_D \cdot \tau}{m_0}. \qquad (1.32)$$

В этом случае лимитирующей стадией процесса является массоперенос;

3) если $K_D \approx K_T$, то для описания процесса следует использовать уравнение (1.32), т.к. скорость процесса будет лимитироваться как массопереносом так и теплопередачей:

4) процессы сублимации ТФЦ и ТФГ описываются одним уравнением и схож механизм их сублимации, поэтому большинство дальнейших исследований проводили с использованием ТФЦ.

Используя уравнение (1.31) была повторно проведена математическая обработка экспериментальных данных, полученных при сублимации ТФГ гидрометаллургического способа получения в опытно-промышленном сублиматоре с загрузкой исходного продукта до 500 кг [76, 113]. Результаты этой обработки выборочно приведены в таблице А.10. Как следует из данных этой таблицы константа скорости стадии теплопередачи выше константы скорости массопереноса. В связи с этим скорость процесса сублимации как ТФГ, так и ТФЦ, полученных гидрометаллургическим способом, лимитируется массопереносом.

Поэтому при достаточно больших значениях температуры поверхности нагрева влияние стадии теплопередачи на кинетику процесса сублимации можно не учитывать. В этом случае скорость сублимации тетрафторида циркония гидрометаллургического способа получения будет удовлетворительно описываться уравнением (1.32). Стандартное отклонение значений времени сублимации, определённых расчётным и опытным путём, составляет 12,2 %.

С помощью регрессионного анализа данных, приведённых в работах [67, 68], установлено, что константа скорости массопередачи при сублимации зависит от температуры T_u, источника тепловой энергии и давления P по формуле

$$K_D = -1{,}51 \cdot 10^{-3} + 1{,}97 \cdot 10^{-6} \cdot T_u + 3{,}0 \cdot 10^{-5} \cdot P - 6{,}1 \cdot 10^{-7} \cdot P^2, \qquad (1.33)$$

На рисунке 1.14 изображён график зависимости константы скорости массопередачи процесса сублимации ТФЦ от давления при различных температурах источника (нагревателя).

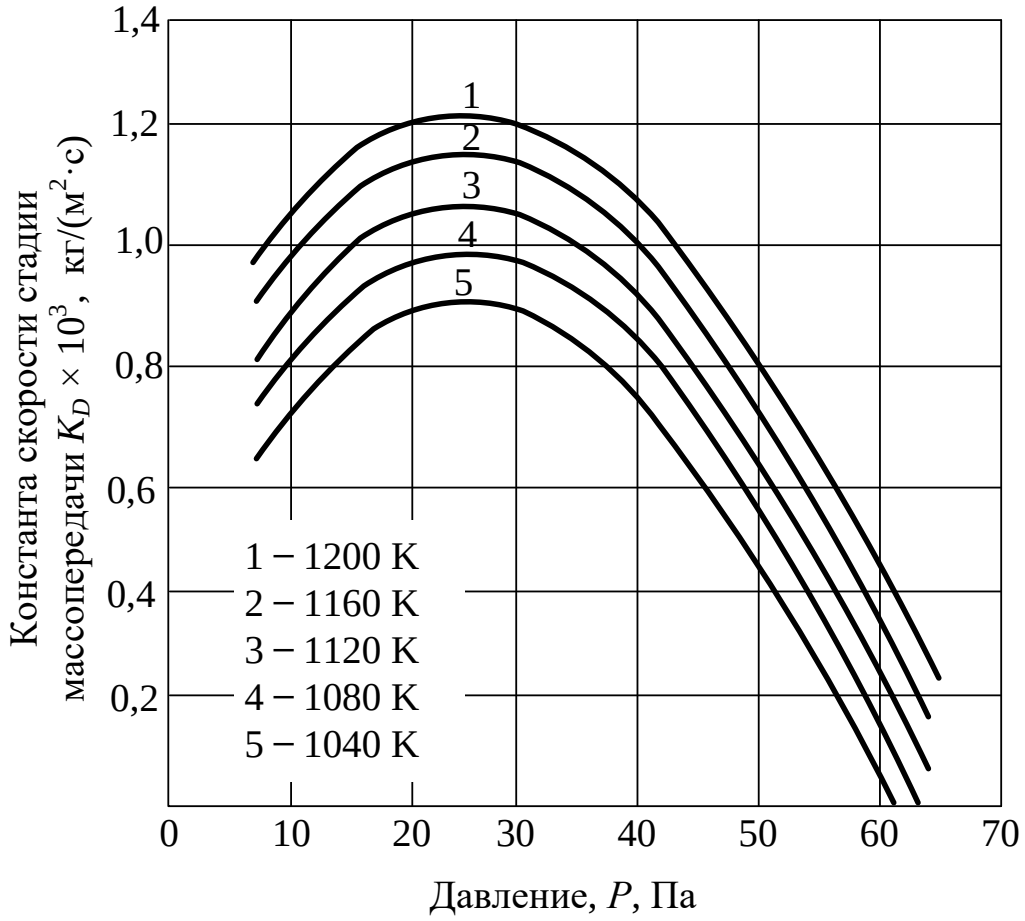


Рисунок 1.14 – Зависимость константы скорости массопередачи процесса сублимации ТФЦ от давления при различных температурах нагревателя

Сложный характер зависимости от давления указывает на то, что при $P > 25$ Па, соответствующему давлению, при котором длина свободного пробега молекулы становится соизмеримой с размером пор продукта в зоне его сублимации [68], происходит образование пограничного слоя парообразного ТФЦ, тормозящего процесс сублимации. И в этом случае процесс контролируется диффузией пара через пограничный слой. Возрастание скорости сублимации с увеличением давления до 25 Па подтверждает существование эффекта, описанного в работе [77], влияния неконденсирующегося газа, заключающегося в том, что молекулы газа способны при определённых условиях интенсифицировать процесс сублимации, «бомбардируя» поверхность твёрдого вещества.

1.2.1.5 Сублимация фторидов, полученных различными способами

Существование зависимости скорости сублимации тетрафторида циркония от способа его получения вызывает необходимость изучения кинетики сублимации продуктов, полученных различными способами и из различного сырья.

Исследования проводили по методике, описанной в п. 1.2.1.2, на установке, показанной на рисунке 1.3, б, с тетрафторидами циркония и гафния, полученными гидрометаллургическим способом на ПО «Приднепровский химический завод» и тетрафторидом циркония, полученным из бадделеита на АО «Сибирский химический комбинат». Исходный гранулометрический и химический составы фторидов соответствовали составам, приведённым в таблицах 1.2 и 1.3.

При исследованиях исходили из того, что для описания кинетики этих фторидов применимо уравнение (1.31).

Сублимация фторидов циркония и гафния, полученных гидрометаллургическим способом. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.6.

Обработка экспериментальных данных по уравнению (1.15) позволила установить, что показатель сокращения поверхности n как для ТФЦ, так и для ТФГ равен $n = 2/3 = 0{,}667$, что свидетельствует о сокращении объёма слоя сублимата. Зная показатель сокращения поверхности и используя коэффициенты черноты ТФЦ и ТФГ, которые равны между собой, и имеют значение, равное $\varepsilon_т = 0{,}432$ [68], коэффициент черноты поверхности никеля, из которого изготовлен тигель сублиматора $\varepsilon_н = 0{,}48$ [74], представляется возможным по уравнениям (1.23) и (1.31) найти значение постоянных K_D и K_T для каждого из опытов, данные по которым приведены в таблице 1.6. Результаты этих вычислений приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.6 – Результаты исследований процесса сублимации ТФЦ и ТФГ, полученных гидрометаллургическим способом (начальная масса 200 г)

№ п/п	Средняя температура поверхности нагрева, К	Остаточное давление, Па	Площадь слоя до сублимации, $см^2$	Площадь слоя после сублимации, $см^2$	Время сублимации, мин.	Масса десублимата, г	Степень сублимации, доли
Тетрафторид циркония							
1	1081	567	148	111	30	66,30	0,3315
2	1082	1350	144	116	30	58,90	0,2945
3	1083	2130	141	116	30	59,48	0,2974
4	1088	3350	142	107	40	76,29	0,3814
5	1083	5380	144	121	40	57,80	0,2890
6	1101	8010	144	109	60	73,33	0,3666
7	1103	6670	144	109	55	91,26	0,4563
8	1103	8670	144	110	60	64,85	0,3242
9	1083	4000	139	112	40	64,80	0,3240
10	1084	2670	139	108	35	68,70	0,3404
11	1079	522	138	86,0	60	106,12	0,5306
12	1082	567	142	63,5	90	156,78	0,7839
Тетрафторид гафния							
1	1193	1070	120	66,8	30	101,54	0,5077
2	1193	2130	120	76,5	30	89,17	0,4458
3	1192	6000	120	69,2	35	109,14	0,5457
4	1195	4000	128	71,1	30	109,25	0,5462
5	1193	8000	128	87,4	30	88,23	0,4411
6	1194	12000	127	82,4	40	80,24	0,4012
7	1197	16000	128	68,4	60	89,65	0,4482
8	1198	18660	127	66,0	80	76,17	0,3808
9	1193	1560	127	69,0	30	97,25	0,4862
10	1194	667	125	69,7	30	84,22	0,4211
11	1195	2670	122	76,4	30	90,75	0,4538
12	1194	667	123	57,5	30	106,95	0,5348

Таблица 1.7 – Значения констант скорости стадий массопередачи и теплопередачи процесса сублимации тетрафторидов циркония и гафния гидрометаллургического способа получения

Тетрафторид циркония			Тетрафторид гафния		
№ опыта	Постоянная скорости массопередачи, $K_D \times 10^{-3}$, кг/(м^2·с)	Постоянная скорости теплопередачи, $K_T \times 10^{-3}$, кг/(м^2·с)	№ опыта	Постоянная скорости массопередачи, $K_D \times 10^{-3}$, кг/(м^2·с)	Постоянная скорости теплопередачи, $K_T \times 10^{-3}$, кг/(м^2·с)
1	4,88	9,41	1	11,78	14,93
2	4,87	7,46	2	9,99	12,81
3	6,26	6,29	3	26,19	8,97
4	7,90	5,34	4	21,99	10,86
5	8,59	3,35	5	19,99	7,91
6	4,47	3,59	6	9,20	6,20
7	7,98	4,50	7	5,69	5,26
8	3,28	3,55	8	2,50	4,63
9	7,40	4,32	9	10,53	13,80
10	7,64	5,60	10	6,98	16,34
11	4,25	9,89	11	10,68	12,30
12	5,06	10,50	12	9,01	16,34

Анализ данных, приведённых в таблицах 1.6 и 1.7, показывает, что константа K_D как для тетрафторида циркония, так и для тетрафторида гафния зависит от остаточного давления. Зависимости константы скорости стадии массопередачи процесса сублимации ТФЦ и ТФГ, полученных гидрометаллургическим способом, от давления приведены на рисунке 1.15.

Как видно из рисунка, характер зависимости константы скорости стадии массопередачи от давления для процесса сублимации тетрафторидов циркония и гафния является практически одним и тем же. На графиках имеется максимум при значении давления 5000-6000 Па, которое следует считать оптимальным с точки зрения скорости сублимации обоих фторидов.

Анализ данных, приведённых в таблице 1.7, показывает, что постоянные скоростей массо- и теплопередачи соизмеримы между собой. Это свидетельствует о том, что для описания процесса сублимации тетрафторидов циркония и гафния, полученных гидрометаллургическим способом, применимо уравнение (1.31).

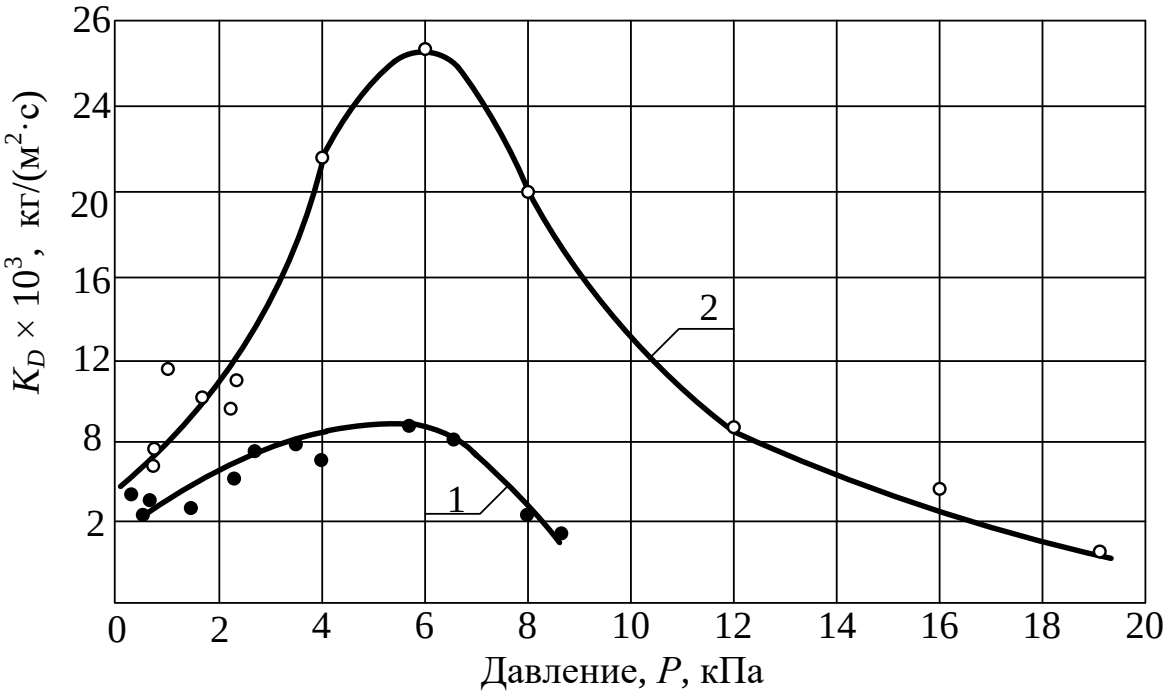


Рисунок 1.15 – Зависимости константы скорости стадии массопередачи процесса сублимации ТФЦ (кривая 1) и ТФГ (кривая 2), полученных гидрометаллургическим способом, от давления

Сублимация тетрафторида циркония, полученного путём фторирования бадделеита элементным фтором. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.8.

С целью обработки результатов эксперимента по уравнениям (1.23) и (1.31) принято, что n = 2/3, коэффициент черноты для тетрафторида циркония, полученного из бадделеита, составляет 0,409 [68]. Вычисленные по уравнению (1.23) постоянные скорости теплопередачи приведены в таблице 1.9. В этой же таблице находятся значения постоянных скорости массопередачи, вычисленные по уравнению (1.31).

Таблица 1.8 – Результаты исследований процесса сублимации ТФЦ, полученного фторированием бадделеита элементным фтором

№ опыта	Средняя температура поверхности нагрева, К	Остаточное давление, Па	Площадь слоя до сублимации, $см^2$	Площадь слоя после сублимации, $см^2$	Время сублимации, мин.	Начальная масса ТФЦ, г	Масса десублимата, г	Степень сублимации, доли
1	1086	480	111	101	20	200	44,43	0,2222
2	1090	1810	140	123	30	300	75,83	0,2528
3	1088	3350	138	123	30	300	43,60	0,1453
4	1088	1760	138	122	30	300	52,49	0,1750
5	1086	8090	145	129	60	300	27,29	0,09097
6	1110	10880	146	138	120	300	14,70	0,0490
7	1136	13450	141	134	90	300	13,00	0,04333
8	1096	8180	144	122	90	300	49,17	0,1639
9	1089	4040	144	129	60	300	26,48	0,08827
10	1095	3380	142	123	30	300	39,37	0,1312
11	1108	4050	143	129	60	300	59,32	0,1977
12	1114	5410	138	132	60	300	29,29	0,0976
13	1120	5380	142	134	60	300	24,90	0,0830

Таблица 1.9 – Значения констант скоростей стадий массопередачи и теплопередачи процесса сублимации тетрафторида циркония, полученного из бадделеита

№ опыта	Постоянная скорости теплопередачи, $K_T \times 10^{-3}$, кг/(м^2·с)	Постоянная скорости массопередачи, $K_D \times 10^{-3}$, кг/(м^2·с)
1	973,5	8,911
2	698,3	7,070
3	516,9	3,797
4	697,1	4,542
5	202,8	1,040
6	316,8	0,245
7	488,4	0,306
8	289,8	1,272
9	462,7	0,942
10	634,3	3,097
11	633,7	2,308
12	596,5	1,126
13	663,5	0,899

Анализ данных, приведённых в таблице 1.9, показывает, что значения постоянной скорости теплопередачи намного выше значений постоянной скорости массопередачи. Следовательно, лимитирующей стадией процесса сублимации ТФЦ, полученного из бадделеита, является массоперенос. Причиной этого, несомненно, является высокое содержание примесей и непрофторированного оксида циркония в этом продукте. Так как $K_D << K_T$, то уравнение (1.31) для тетрафторида циркония, полученного путём фторирования элементным фтором, упрощается и переходит в уравнение (1.32).

Анализ результатов, приведённых в таблицах 1.8 и 1.9, показывает, что постоянная скорости массопередачи, K_D, для тетрафторида циркония, полученного из бадделеита, также зависит от остаточного давления. Однако, эта зависимость, как видно из рисунка 1.16, имеет иной характер, чем у тетрафторидов циркония и гафния гидрометаллургического способа получения.

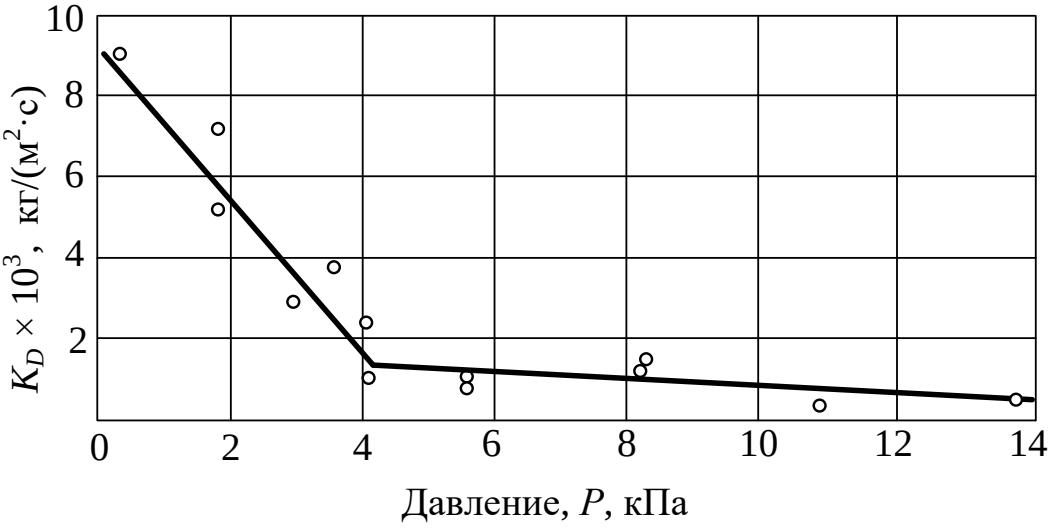


Рисунок 1.16 – Зависимость постоянной скорости массопередачи сублимации ТФЦ, полученного фторированием бадделеита, от давления

Зависимость постоянной скорости массопередачи от давления при сублимации тетрафторида циркония, полученного из бадделеита, описывается линейным законом с изломом при давлении 4100 Па. Методом наименьших квадратов определены уравнения для двух участков этой зависимости:

- при P = (480-4100) Па:

$$K_D = 9{,}38 \cdot 10^{-5} - 1{,}93 \cdot 10^{-8} \cdot P, \quad (1.34)$$

коэффициент корреляции составляет 0,94;

- при P = (4100-13500) Па:

$$K_D = 2{,}02 \cdot 10^{-5} - 1{,}35 \cdot 10^{-8} \cdot P, \quad (1.35)$$

коэффициент корреляции 0,75.

Таким образом, уравнение (1.31) может быть использовано для описания кинетики процесса сублимации различных количеств тетрафторидов циркония и гафния. Скорость процесса сублимации зависит от способа получения фторидов, содержания в них примесей и лимитируется: для безводного способа получения – теплопередачей от источника к поверхности испаряющегося слоя; для гидрометаллургического способа – массопереносом и теплопередачей; для тетрафторида, содержащего значительное количество примесей – массопереносом.

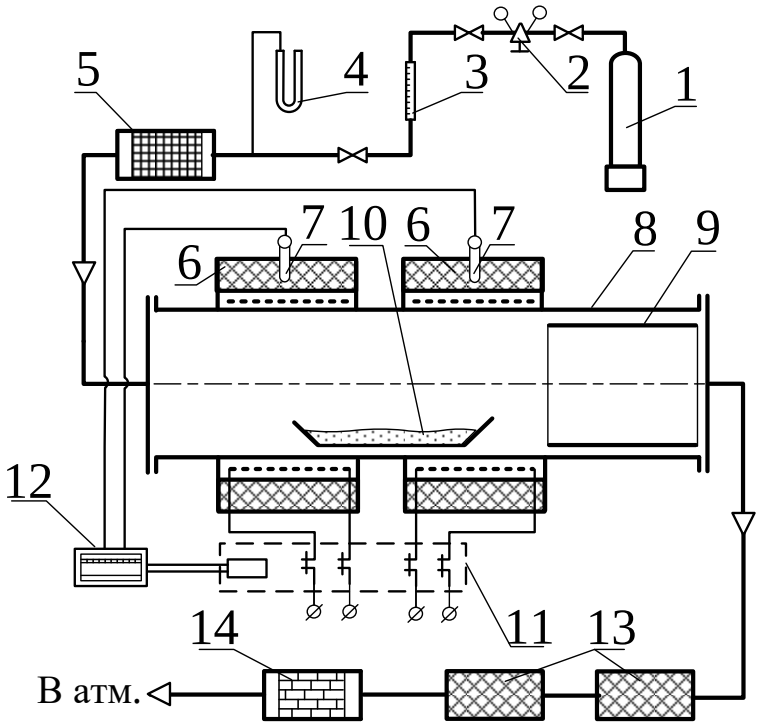
1.2.2 Сублимация тетрафторидов в потоке инертного газа

1.2.2.1 Сублимация тетрафторидов в аппарате с неподвижным слоем продукта

Все ранее выполненные исследования по изучению сублимации тетрафторида циркония (гафния) проводили при остаточном давлении до 10 Па. Однако увеличить производительность сублимационных установок можно за счёт более интенсивного отвода образующихся паров продукта с поверхности сублимата. Это возможно организовать при сублимации в инертной среде или в её потоке [180]. При этом отпадает проблема создания вакуумно-герметичных узлов для загрузки и выгрузки продуктов в аппарат, но повышается температура сублимации продукта, которая будет оказывать определённое влияние на весь процесс в целом. В связи с этим появляется необходимость в исследовании сублимации тетрафторидов при атмосферном давлении в инертной среде и в потоке газа.

С целью определения влияния температуры, продолжительности процесса сублимации ТФЦ, а также влияния физических свойств газа-носителя на ход про-

цесса, была проведена серия опытов. Исследования проводили на установке, схема которой показана на рисунке 1.17.



1 – баллон с инертным газом, 2 – редуктор газовый, 3 – расходомер, 4 – U-образный манометр, 5 – осушитель, 6 – электропечь, 7 – термопара, 8 – реторта, 9 – десублиматор, 10 – лодочка с ТФЦ, 11 – регулятор температуры, 12 – КСП-4, 13 – масляный фильтр, 14 – поглотитель ГФ

Рисунок 1.17 – Схема экспериментальной установки для исследования сублимации фторидов из неподвижного слоя

Установка состояла из системы подачи и контроля расхода инертного газа, сублимационного аппарата, системы улавливания и очистки отходящих газов от аэрозольных частиц, системы измерения и контроля температуры.

Исходный тетрафторид циркония массой 2,5 г загружали в лодочку 10. Реторту 8 продували и заполняли инертным газом, проверяли на герметичность и помещали в печь 6, предварительно нагретую до заданной температуры.

После нагревания реторты устанавливали необходимый расход инертного газа и проводили процесс сублимации в течение определённого промежутка времени. После окончания процесса отключали электропечь, прекращали подачу инертного газа, аппарат извлекали из печи и охлаждали. Определяли массу остатка ТФЦ и десублимата на весах марки ВЛК-500-М, после чего рассчитывали сте-

пени сублимации и десублимации. Во всех проведённых экспериментах использовали тетрафторид циркония, полученный методом фторирования элементным фтором технического диоксида циркония марки ЦрО-1.

Влияние температуры сублимации. Эксперименты по исследованию влияния температуры на процесс сублимации тетрафторидов проводили при постоянной скорости подачи инертного газа в сублиматор 13 мм/с (12 л/час), при переменных температуре от 1023 до 1181 К и продолжительности сублимации от 5 до 50 минут. В качестве газа-носителя использовали инертный газ (азот или аргон), прошедший дополнительную осушку. Результаты экспериментов приведены в таблице А.11 и графически изображены на рисунке 1.18.

При использовании в качестве газа-носителя аргона степень сублимации ТФЦ несколько выше, чем в потоке азота при прочих равных условиях. Объяснить это можно тем, что азот имеет более высокий коэффициента теплопроводности, чем аргон (λ_{N2} = 6,429·10^{-3} Вт/(м·К), λ_{Ar} = 4,883·10^{-3} Вт/(м·К) [78]), за счёт чего осуществляется лучший подвод тепла к сублимируемому ТФЦ в среде азота. Это вызывает появление на границе фаз у поверхности ТФЦ более высокого диффузионного сопротивления, которое приводит к уменьшению степени сублимации. Кроме того, нами было установлено, сублимация лимитируется либо подводом тепла (теплопередачей), либо массопереносом (массопередачей). Каждый из этих процессов характеризуется постоянной скорости теплопередачи, K_T, и постоянной скорости массопередачи, K_D, соответственно. Формулы для расчёта этих констант приведены в п.1.2.1.4. Для сублимации тетрафторида циркония в потоке аргона и азота при температуре сублимации 1073 К и продолжительности процесса 10 минут постоянные скорости тепло- и массопередачи составляют K_T = 1,87·10^{-3} кг/(м^2·с) и K_D = 0,83·10^{-3} кг/(м^2·с). Это свидетельствует о том, что процесс сублимации ТФЦ в потоке инертного газа, как и при остаточном давлении не более 10 Па [64], зависит от условий теплообмена и массопереноса, но всё же, несколько большее влияние оказывает массоперенос.

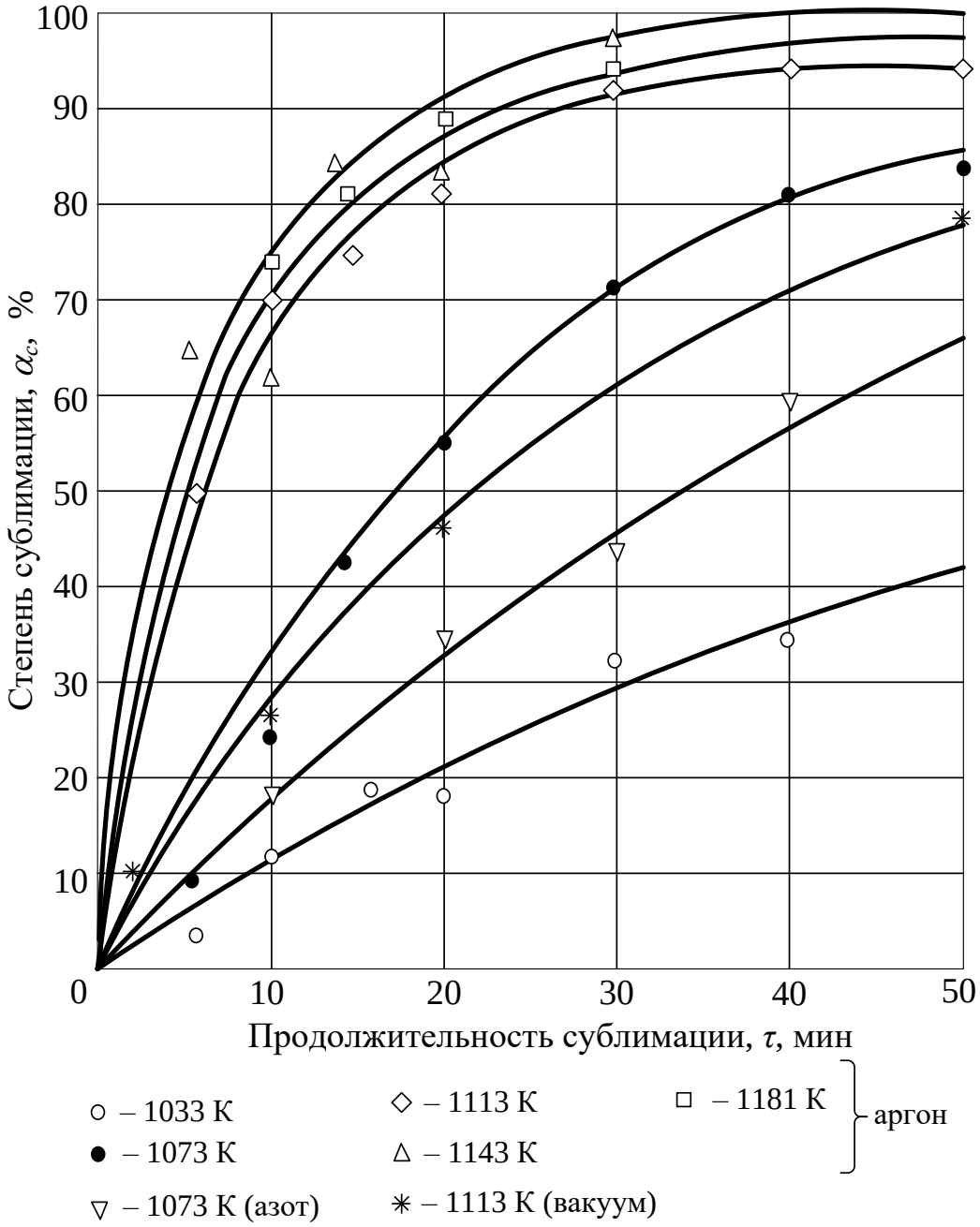


Рисунок 1.18 – Зависимость степени сублимации ТФЦ от продолжительности процесса при различных температуре и условиях

Используя результаты экспериментов, приведённых в таблице А.11, рассчитали скорости сублимации и константы скорости стадий тепло- и массопереноса. Результаты расчётов приведены в таблицах А.12, А.13 и на рисунках 1.19-1.21.

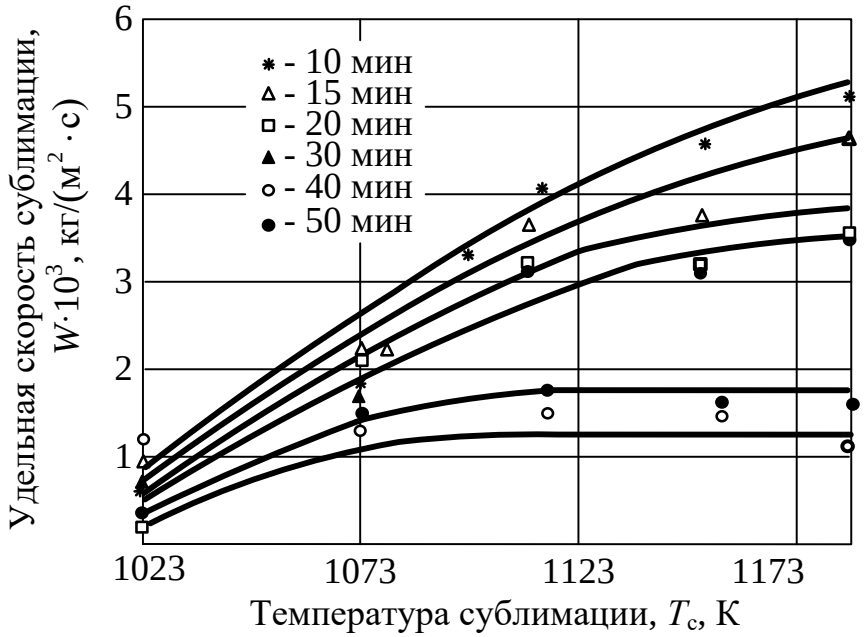


Рисунок 1.19 – Зависимость удельной скорости сублимации ТФЦ от температуры в потоке аргона при различной продолжительности процесса

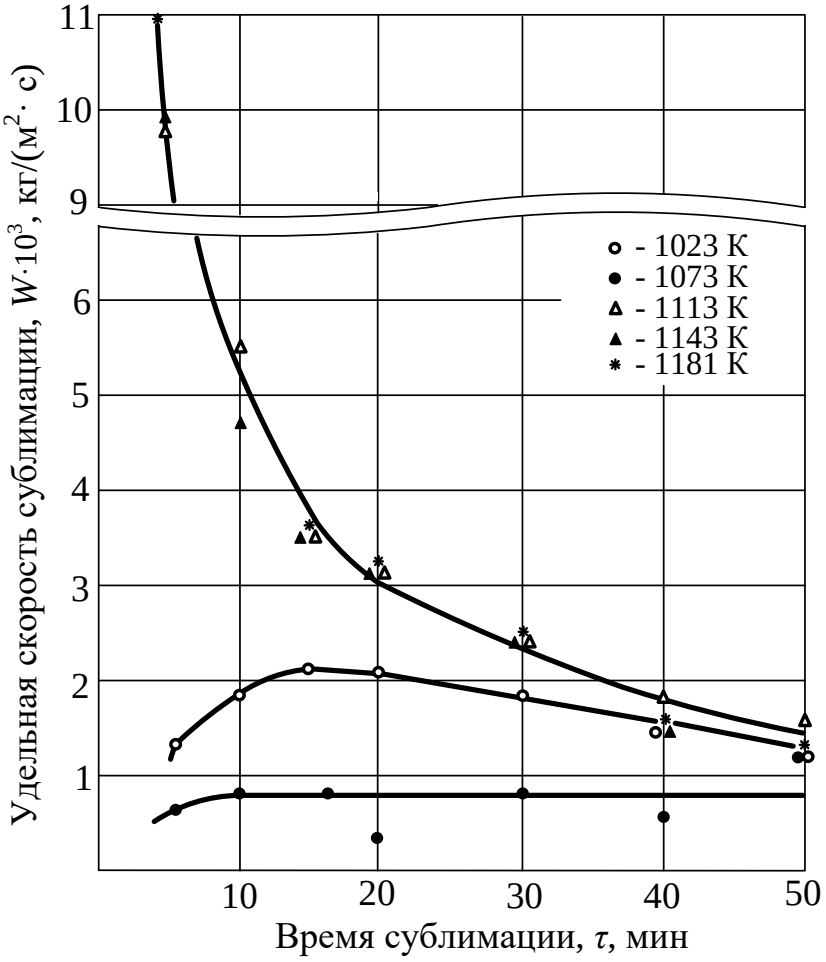


Рисунок 1.20 – Зависимость удельной скорости сублимации ТФЦ от продолжительности процесса в потоке аргона при различной температуре

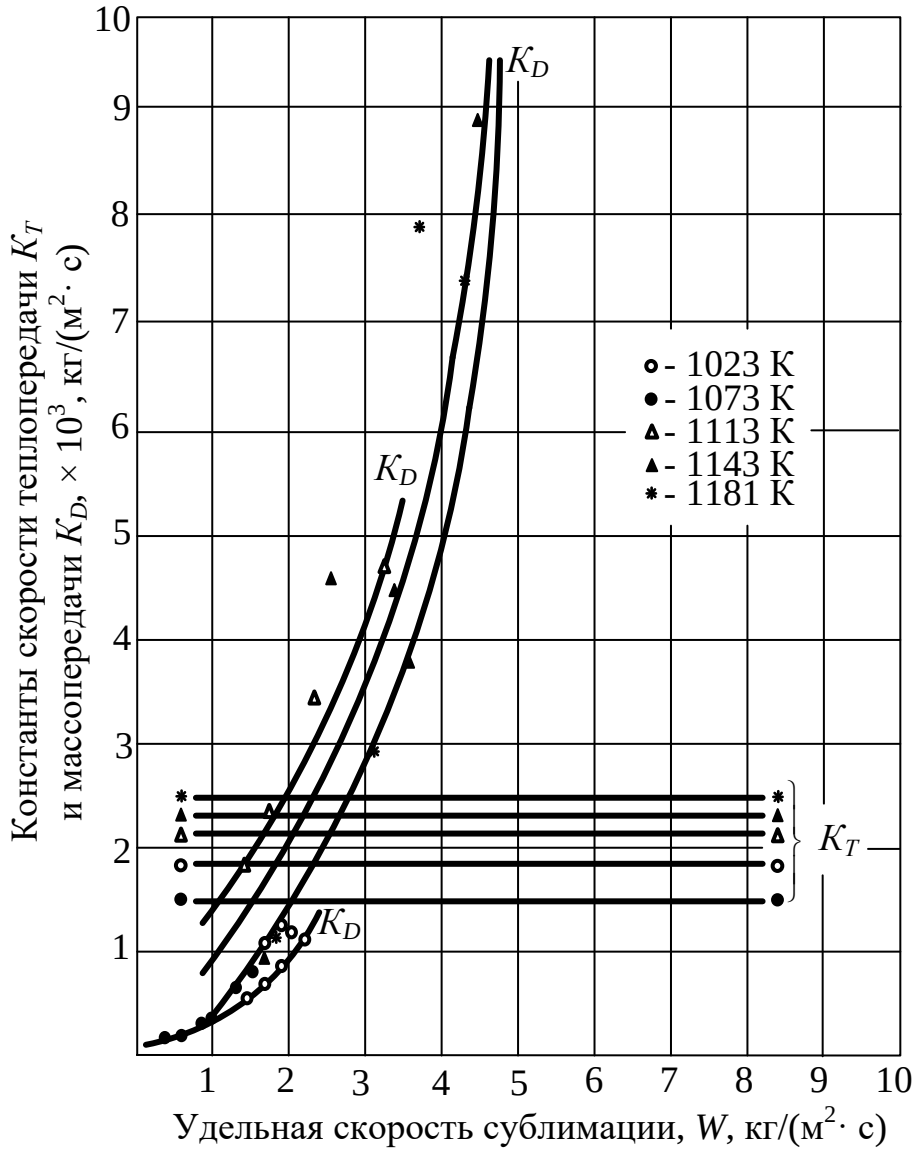


Рисунок 1.21 – Зависимости констант скорости массо- и теплопередачи от удельной скорости сублимации

Анализируя результаты проведённых экспериментов можно сделать следующие выводы:

- при относительно низкой температуре (T_c = 1023 К) скорость процесса сублимации практически не зависит от его продолжительности. При высоких температурах (более 1113 К) она в начальный момент времени достигает максимального значения, а затем резко уменьшается. Это можно объяснить появлением, по мере проведения сублимации, на греющей поверхности слоя несублимируемого остатка (шлака), который увеличивает термическое сопротивление греющей

поверхности, ухудшая теплоподвод к ТФЦ, и, таким образом, снижает скорость сублимации;

- константа скорости стадии теплопередачи, K'_T, не зависит от скорости сублимации, продолжительности процесса и незначительно увеличивается при повышении температуры сублимации;

- константа скорости стадии массопередачи, K_D, возрастает экспоненциально с увеличением скорости сублимации;

- процесс сублимации ТФЦ в потоке инертного газа зависит как от тепло-, так и массопереноса.

Расход инертного газа-носителя. Эксперименты по исследованию влияния скорости потока инертного газа на процесс сублимации ТФЦ проводили на установке, показанной на рисунке 1.17, и по методике, изложенной в п.1.2.2.1. В опытах изменяли скорость подачи инертного газа (аргона) в сублиматор от $1{,}31\cdot10^{-3}$ м/с (1,2 л/час) до $12{,}97\cdot10^{-3}$ м/с (11,88 л/час), продолжительность –20 минут, температура – 1073 и 1113 К. Для получения более достоверных результатов каждый опыт повторялся не менее четырёх раз.

Результаты экспериментов приведены в таблице А.14, а зависимость степени сублимации ТФЦ от скорости потока инертного газа представлена графически на рисунке 1.22.

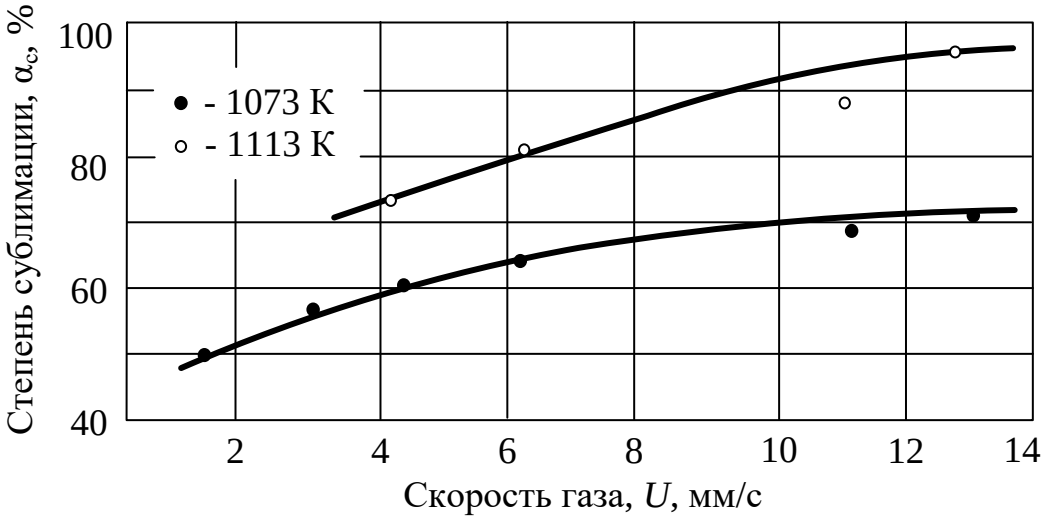


Рисунок 1.22 – Зависимость степени сублимации ТФЦ от скорости инертного газа

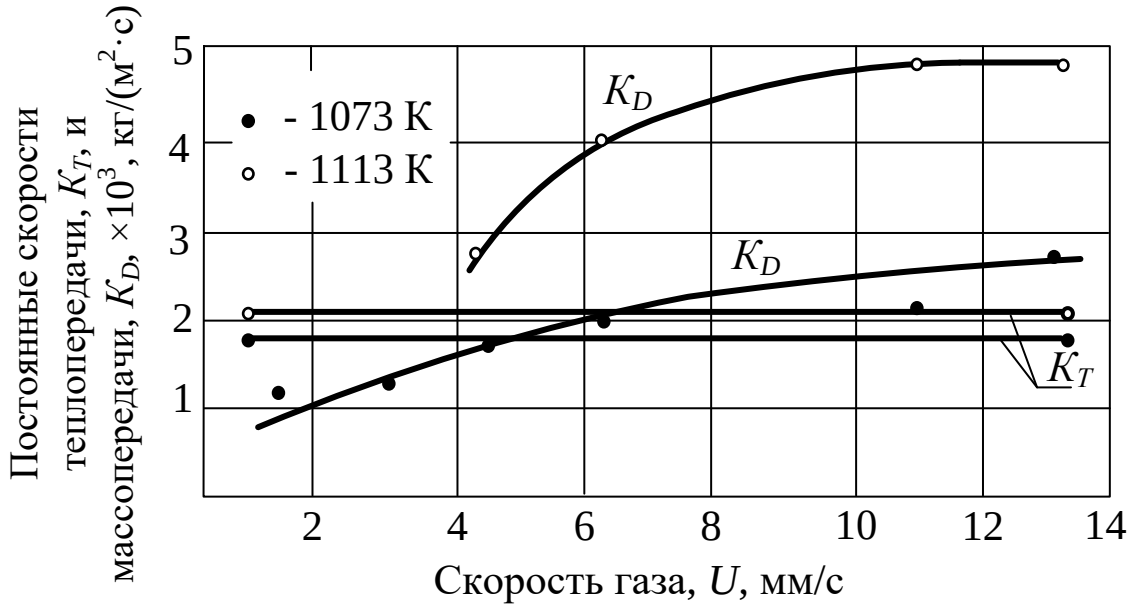


Рисунок 1.23 – Зависимость постоянных скорости массо- и теплопередачи от скорости инертного газа

На основании результатов экспериментов, приведённых в таблице А.14, были рассчитаны постоянные скорости процесса стадий массо- и теплопередачи. Результаты расчётов сведены в таблицу А.15 и графически изображены на рисунке 1.23.

Из данных, приведённых в таблице А.14 и на рисунке 1.22, следует, что с возрастанием скорости потока инертного газа в аппарате до $(10\text{-}12)\cdot10^{-3}$ м/с степень сублимации ТФЦ увеличивается. Дальнейшее же увеличение скорости газа (более $13\cdot10^{-3}$ м/с) практически не влияет на степень сублимации.

Вместе с тем, как следует из таблицы А.15 и графика на рисунке 1.23 ограничивающей стадией процесса сублимации ТФЦ является стадия теплопередачи, т.е. передача тепла от стенки аппарата к сублимируемому продукту. Так при температуре сублимации 1113 К и скорости газа $11\cdot10^{-3}$ м/с константы скорости стадий массо- и теплопередачи, соответственно, равны $4{,}86\cdot10^{-3}$ и $2{,}09\cdot10^{-3}$ кг/(м^2·с), поэтому дальнейшее увеличение скорости газа с целью удаления паров ТФЦ с поверхности слоя продукта не может привести к значительному увеличению скорости сублимации, что и подтверждается результатами экспериментов.

Из вышеизложенного следует, что проведение сублимации ТФЦ в потоке инертного газа-носителя технологически возможно. Скорость этого процесса соизмерима со скоростью проведения его при разряжении. Процесс, как в том, так и в другом случае лимитируется тепло- и массопереносом, хотя несколько большее влияние оказывает стадия теплопередачи.

На основании результатов проведённых экспериментов:

1) доказана принципиальная возможность проведения процесса сублимации тетрафторида циркония в потоке инертного газа;

2) получена зависимость скорости этого процесса от температуры, продолжительности и теплофизических свойств газа-носителя. Скорость сублимации в потоке инертного газа возрастает с увеличением температуры и продолжительности процесса и при прочих равных условиях выше, чем в вакууме. При использовании инертного газа с большей теплопроводностью и прочих равных условиях скорость сублимации меньше, и для компенсации этого явления необходимо увеличивать скорость газа в сублиматоре;

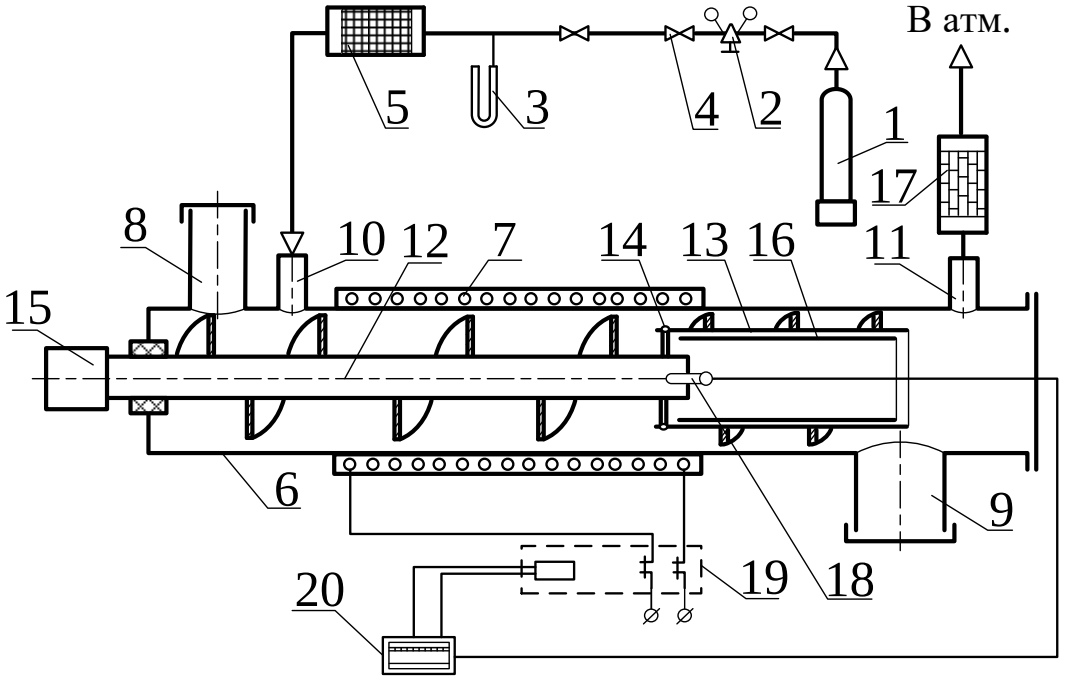
3) фактором, сдерживающих увеличение скорости сублимации, при прочих равных условиях, является теплопередача. Интенсивный теплоподвод к сублимируемому фториду уменьшает слой несублимируемого шлака, возникающего на греющей поверхности.

В связи с этим представляет интерес исследовать процесс сублимации тетрафторида циркония в условиях, когда шлак оказывал бы минимальное термическое сопротивление. Такой процесс возможно организовать в аппарате шнекового типа, где образующийся шлак периодически снимается с греющей поверхности, например, витками шнека и перемешивается с остальным продуктом.

1.2.2.2 Сублимация тетрафторидов в шнековом аппарате

Лабораторная сублимационная установка, предназначенная для исследования процессов сублимации тетрафторидов циркония и гафния при непрерывном

перемешивании и перемещении продуктов шнеком в зоне сублимации в потоке инертного газа, показана на рисунке 1.24.



1 – баллон, 2 – газовый редуктор, 3 – U-образный расходомер, 4 – вентиль, 5 – осушитель, 6 – сублимационный аппарат, 7 – электропечь, 8 – патрубок для загрузки ТФЦ, 9 – патрубок для выгрузки остатка (шлака), 10,11 – штуцеры для входа и выхода газа, 12 – шнек для перемещения ТФЦ, 13 – шнек для выгрузки остатка, 14 – штифт, 15 – привод, 16 – десублиматор, 17 – поглотитель ГФ, 18 – термопара, 19 – электромагнитное реле, 20 – КСП-4

Рисунок 1.24 – Схема лабораторной установки со шнековым сублиматором

Установка состоит из системы подготовки и подачи инертного газа, сублимационного аппарата, системы очистки газа после сублиматора, системы регулирования и контроля температуры.

Экспериментальные исследования проводили по следующей методике.

Сублимационный аппарат заполняли инертным газом и рабочую зону нагревали печью до температуры сублимации ТФЦ. Через патрубок 8 загружали исходный тетрафторид циркония, аппарат герметизировали и в него подавали инертный газ с заданным расходом. Транспортирование и перемешивание фторидов в зоне сублимации проводили шнеком 12 путём вращения привода 15.

Образующиеся пары ТФЦ перемещались инертным газом из зоны сублимации в десублиматор. Не сублимируемый остаток выгружали из аппарата шнеком

13 через патрубок 9. После окончания процесса аппарат охлаждали вместе с печью и прекращали подачу инертного газа. На весах проводили взвешивание десублимата и остатка, выгруженного через патрубок 9.

В серии опытов на данной установке исследовали изменения степени сублимации и десублимации тетрафторида циркония при перемешивании и перемещении его в шнековом аппарате в зависимости от внешних факторов: продолжительности сублимации, количества оборотов транспортирующего шнека, скорости (расхода) инертного газа-носителя в аппарате, степени заполнения сублиматора и гранулометрического состава ТФЦ.

Продолжительность процесса сублимации ТФЦ. Эксперименты по исследованию влияния температуры на процесс сублимации тетрафторидов проводили по методике, изложенной выше. В каждой серии опытов общее число оборотов оставалось постоянным. Продолжительность процесса сублимации имела следующие значения: 3, 5, 10, 15 и 20 минут, чему соответствовали:

- скорость вращения шнека, n: 33,3; 20; 10; 6,6 и 5 об/мин;

- частота вращения шнека, ν, : 0,19; 0,07; 0,017; 0,007 и 0,004 $с^{-1}$;

- продолжительность одного оборота шнека, $\Delta\tau$,: 5,4, 15, 60, 136 и 240 секунд;

- угловая скорость вращения шнека, ω: 3,49; 2,09; 1,05; 0,69 и 0,52 об/с,

соответственно.

До начала проведения опытов определили количество оборотов шнека, достаточное для полного перемещения ТФЦ в сублимационном аппарате от патрубка загрузки до патрубка выгрузки. Для шнекового аппарата с внутренним диаметром 50 мм и шагом шнека 40 мм при навеске продукта массой 50 г это количество оборотов составило 100.

Для получения более достоверных результатов каждый опыт повторяли не менее трёх раз. Неизменными параметрами процесса были: начальная масса – 50 г; количество оборотов шнека – 100; скорость (расход) инертного газа – 0,05 м/с (0,09 л/с); размер частиц ТФЦ – менее 1 мм.

Результаты экспериментов приведены в таблице А.16 и графически представлены на рисунке 1.25.

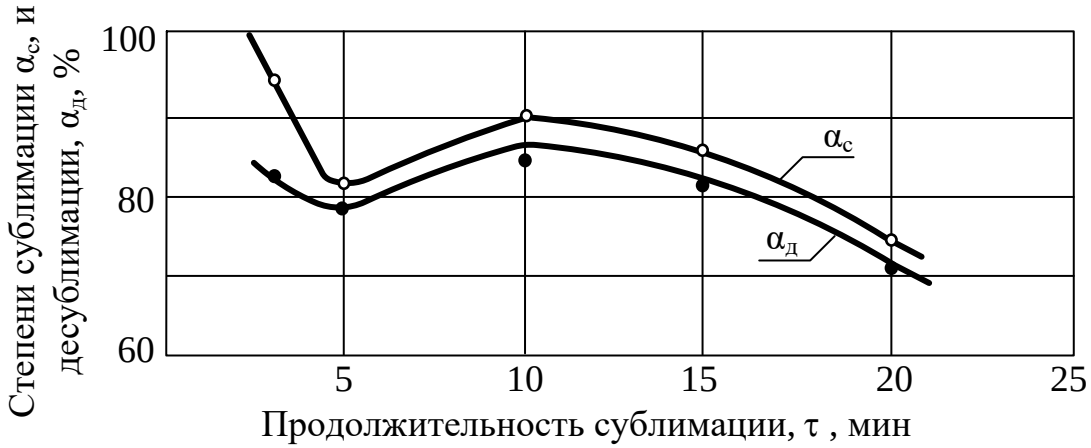


Рисунок 1.25 – Зависимости степеней сублимации и десублимации ТФЦ от продолжительности сублимации

Анализ данных, приведённых в таблице А.16 и на рисунке 1.25, показывает, что изменения степеней сублимации и десублимации в зависимости от продолжительности процесса носят сложный характер. При продолжительности сублимации τ = 3 минуты степень сублимации, $\alpha_с$, и десублимации, $\alpha_д$, имеют высокое значение, равное 94,95 и 80 73 %, соответственно; затем с увеличением продолжительности процесса до пяти минут, значения этих параметров уменьшаются до 81,69 % для $\alpha_с$ и 78,08 % для $\alpha_д$, а при десяти минутах принимают вновь максимальное значение: $\alpha_с$ = 91,57 %, $\alpha_д$ = 85,71 %. С дальнейшим увеличением продолжительности процесса степени сублимации и десублимации постепенно уменьшаются и при двадцати минутах достигают величин 76,98 и 71,29 %, соответственно.

Резкое увеличение степени сублимации, и соответственно степени десублимации, при продолжительности процесса 3 минуты, объясняется тем, что высокая угловая скорость вращения шнека (ω = 3,49 об/с) вызывает проявление центробежной силы частиц ТФЦ при поперечном перемещении их витками шнека, превышающей силу их тяжести. В результате этого происходит соприкосновение сы-

пучего ТФЦ со всей греющей поверхностью по окружности сублиматора; частицы образуют, так называемое «вращающееся кольцо». Условие создания «вращающегося кольца» математически записывается следующим образом:

$$\frac{m \cdot U^2}{R} \geq m \cdot g\,, \tag{1.36}$$

где m – масса частицы ТФЦ, кг;

U – окружная скорость частицы, м/с;

R – внутренний радиус аппарата, м;

g – ускорение свободного падения, м/с^2.

Приравнивая скорость движения частиц ТФЦ со скоростью движения витков шнека и выразив линейную скорость через угловую получили

$$\omega \geq \sqrt{\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{R}}}\,. \tag{1.37}$$

Подставляя численные значения величин в уравнение (1.37), получили

$$\omega \geq \sqrt{\frac{9{,}81}{0{,}025}} = 19{,}81 \text{ рад/с} = 3{,}15 \text{ об/с}.$$

Следовательно, в аппарате создаются условия для образования «вращающегося кольца» и тем самым, увеличивается поверхность нагрева ТФЦ, которая, в свою очередь, способствует высокой степени сублимации.

Данное предположение подтверждается исследованиями других авторов [79].

При продолжительности процесса 5 минут и более слой ТФЦ находится на греющей поверхности в спокойном состоянии в форме цилиндрического клина и только транспортируется шнеком вдоль корпуса аппарата с периодическим перемешиванием. В этом случае, как было сказано выше, степени сублимации и десублимации ТФЦ имеют максимальные значения при длительности процесса 10 минут. При уменьшении этой величины скорость транспортирования исходного ТФЦ увеличивается, он не успевает полностью сублимироваться при данной длине рабочей зоны и выгружается из аппарата. Увеличение же продолжительности процесса более 10 минут приводит к увеличению продолжительности одного

перемешивания тетрафторида циркония, в результате чего снижается интенсивность сублимации, что согласуется с данными, приведёнными в работе [62].

Разницу между степенью сублимации и степенью десублимации можно объяснить несовершенством конструкции десублиматора, в результате чего часть сублимированного ТФЦ в виде пара и аэрозолей уносится инертным газом из аппарата в систему газоочистки установки.

Скорость вращения шнека. Эксперименты по исследованию влияния скорости вращения шнека на процесс сублимации тетрафторидов проводили по методике, изложенной в п.1.2.2.2.

В каждой серии опытов общая продолжительность процесса сублимации оставалась постоянной и равнялась 10 минутам. Общее же число оборотов шнека, N, изменяли от 50 до 330, что соответствовало изменению скорости вращения шнека, n, от 5 до 33 об/мин. Для бóльшей достоверности получаемых результатов каждый опыт повторяли не менее трёх раз. Постоянными параметрами процесса были: исходная масса загрузки ТФЦ – 50 г; продолжительность процесса – 10 минут, скорость (расход) инертного газа – 0,07 м/с (0,15 л/с), размер частиц ТФЦ – менее 1 мм.

Результаты экспериментов приведены в таблице А.17 и графически представлены на рисунке 1.26.

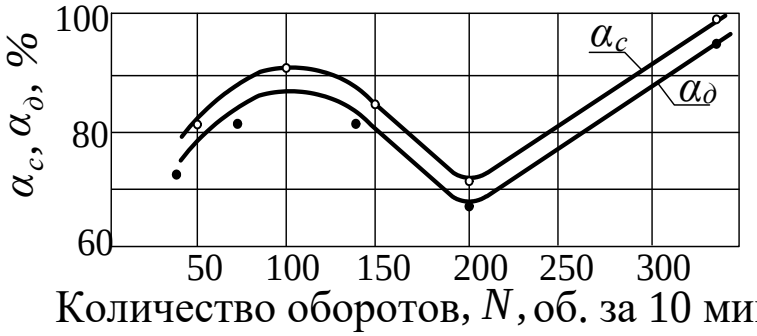


Рисунок 1.26 – Зависимости степеней сублимации и десублимации от числа оборотов шнека

Анализ данных, приведённых таблице А.17 и на рисунке 1.26, показывает, что, как и в предыдущей серии опытов, зависимость степеней сублимации и де-

сублимации от скорости вращения шнека имеет сложный характер: постепенное увеличение до $\alpha_с$ = 92,82 %, $\alpha_д$ = 88,39 % при 100 оборотах, затем такое же постепенное снижение этих величин до 71,33 и 68,99 % при 200 оборотах и резкое увеличение значений параметров при 330 оборотах шнека – $\alpha_с$ = 98,97 %, $\alpha_д$ = 94,45 %, соответственно.

Как и в предыдущей серии опытов, полученные результаты можно объяснить тем, что сублимация тетрафторида циркония происходит в двух режимах: первый – режим «вращающегося кольца» – при n = 33,3 об/мин, а второй – периодическое перемешивание – при скорости вращения шнека менее 20 об/мин. При этом, вращение шнека со скоростями 15 и 20 об/мин придаёт ТФЦ достаточно большую скорость транспортирования. Её достаточно для того, чтобы исходный продукт при прохождении всей зоны сублимации выгружался из аппарата, не успевая полностью сублимироваться. Вращение же шнека со скоростью 5 об/мин является явно недостаточным для ведения интенсивного процесса сублимации из-за большого интервала времени между перемешиваниями слоя ТФЦ. Вследствие этого уменьшаются степени сублимации и десублимации.

Проведённые эксперименты несколько дублируют друг друга, но схожесть результатов дополнительно подтверждают их объективность и достоверность.

Таким образом, на основании проведённых экспериментов, можно сделать заключение, что при прочих равных условиях, основным фактором, влияющим на степень сублимации ТФЦ, является периодичность воздействия (перемешивания), $\Delta\tau$, на слой продукта. Выбор оптимального значения $\Delta\tau$ для каждого типоразмера шнекового аппарата индивидуален и зависит, в основном, от длины сублимационной зоны и диаметра аппарата. Работу аппарата в режиме «вращающегося кольца» нельзя считать оптимальной, т.к. при этом возможен пылеунос ещё не сублимированного продукта, что отрицательно может сказаться на качестве десублимата. Зная оптимальную скорость вращения шнека во втором режиме можно увеличивать производительность шнекового сублиматора за счёт увеличения длины зоны сублимации.

Как было показано выше, для данной конструкции и размеров сублимационного аппарата скорость вращения шнека, обеспечивающая максимальные степени сублимации и десублимации, составляет 10 об/мин и общее время процесса 10 минут. Эти параметры выбрали за базовые в дальнейших экспериментах по исследованию процесса сублимации ТФЦ в шнековом аппарате.

Скорость подачи инертного газа-носителя. Эксперименты по исследованию влияния скорости (расхода) инертного газа на процесс сублимации тетрафторидов проводили по методике, изложенной в п.1.2.2.2.

В каждой серии опытов скорость подачи инертного газа, *U*, в сублимационном аппарате изменяли от 0,05 м/с до 0,11 м/с, что соответствовало расходу газа, *V*, в пределах от 0,09 до 0,21 л/с. Каждый опыт повторяли не менее трёх раз. Основные параметры процесса следующие: начальная масса загрузки ТФЦ – 50 г, общее число оборотов шнека – 100, скорость вращения шнека – 10 об/мин., размер частиц ТФЦ – менее 1 мм.

Результаты экспериментов приведены в таблице А.18, а зависимости степеней сублимации и десублимации ТФЦ от скорости инертного газа графически представлены на рисунке 1.27.

Анализ данных, приведённых в таблице А.18 и рисунке 1.27, показывает, что с увеличением скорости подачи инертного газа в аппарате степень сублимации непрерывно возрастает с 90,77 до 95,84 %. Степень десублимации при этом сначала возрастает, достигая максимального значения 88,39 % при скорости подачи газа 0,076 м/с, а затем уменьшается, и при скорости подачи газа 0,107 м/с становится равной 85,31 %.

Увеличение степени сублимации тетрафторида циркония при увеличении скорости подачи инертного газа объясняется тем, что процесс сублимации ТФЦ при перемешивании начинает лимитироваться в бóльшей мере массопереносом и с увеличением скорости инертного газа в аппарате улучшается массоотвод обра-

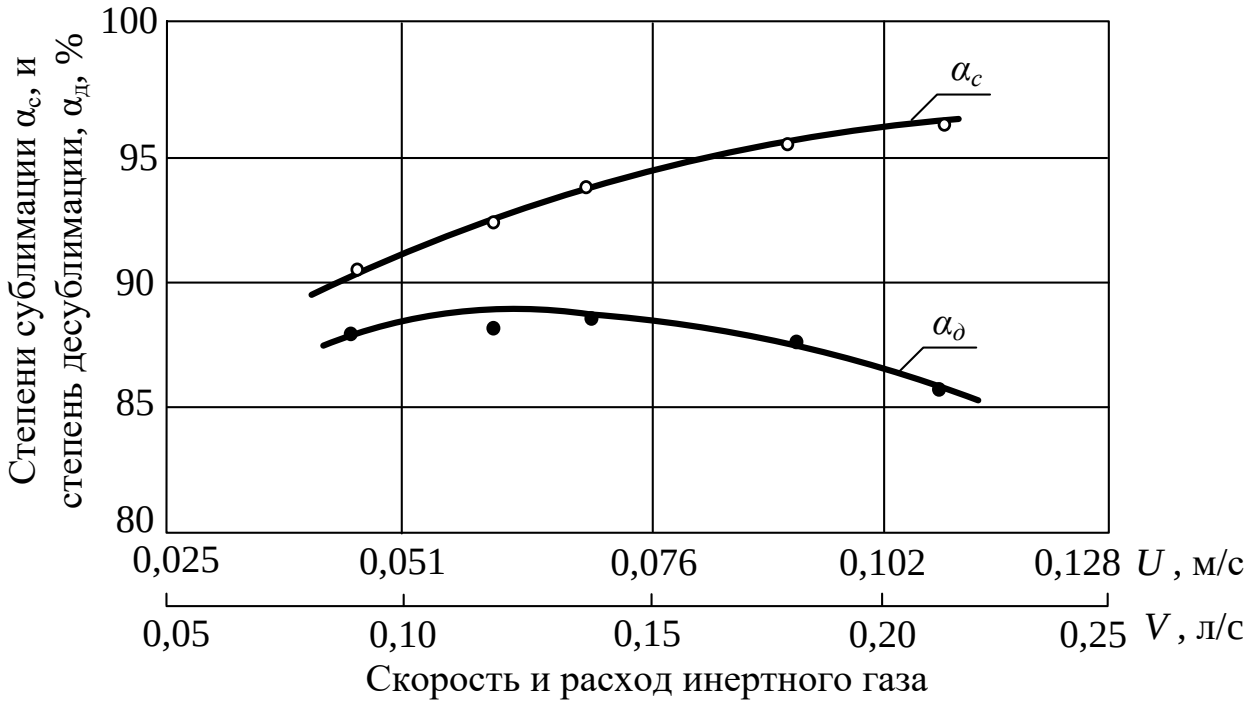


Рисунок 1.27 – Зависимости степеней сублимации и десублимации от скорости (расхода) инертного газа

зующихся паров ТФЦ с поверхности разогретого продукта, тем самым создавая благоприятные условия для протекания всего процесса. Наше предположение о лимитировании сублимации тетрафторида циркония стадией массопереноса подтверждается.

Увеличение степени десублимации при небольших скоростях подачи газаносителя (от 0,046 до 0,076 м/с) объясняется повышенным, за счёт увеличения скорости сублимации, подводом паров ТФЦ к поверхности десублиматора. Увеличение скорости газа более 0,076 м/с приводит к разбавлению образующихся паров ТФЦ и уменьшению их относительного содержания в парогазовой смеси настолько, что пары́ ТФЦ из парогазовой смеси «не успевают» полностью конденсироваться на десублиматоре, в результате чего часть тетрафторида циркония в виде пара и аэрозолей уносится из аппарата.

Исходя из этого, скорость подачи инертного газа в аппарат приняли 0,076 м/с, хотя, при более совершенной конструкции десублиматора, эту скорость можно увеличить, повышая тем самым эффективность всего процесса. Скорость газа

может ограничиваться возможностью возникновения пылеуноса частиц исходного ТФЦ, который отрицательно повлияет на качество десублимата.

Степень заполнения сублиматора. Эксперименты по исследованию влияния степени заполнения сублиматора на процесс сублимации тетрафторидов проводили по методике, изложенной в п.1.2.2.2.

В каждой серии опытов степень заполнения сублимационного аппарата, γ, тетрафторидом циркония изменяли от 11,91 до 71,77 %, что соответствовало загрузке, m, в пределах от 16,6 до 100 г. Каждый опыт повторяли не менее трёх раз. Основные параметры процесса следующие: продолжительность процесса – 10 минут, скорость вращения шнека – 10 об/мин., размер частиц ТФЦ – менее 1 мм, скорость подачи инертного газа – 0,076 м/с.

Результаты экспериментов приведены в таблице А.19, а зависимости степеней сублимации и десублимации ТФЦ от степени заполнения аппарата графически представлены на рисунке 1.28.

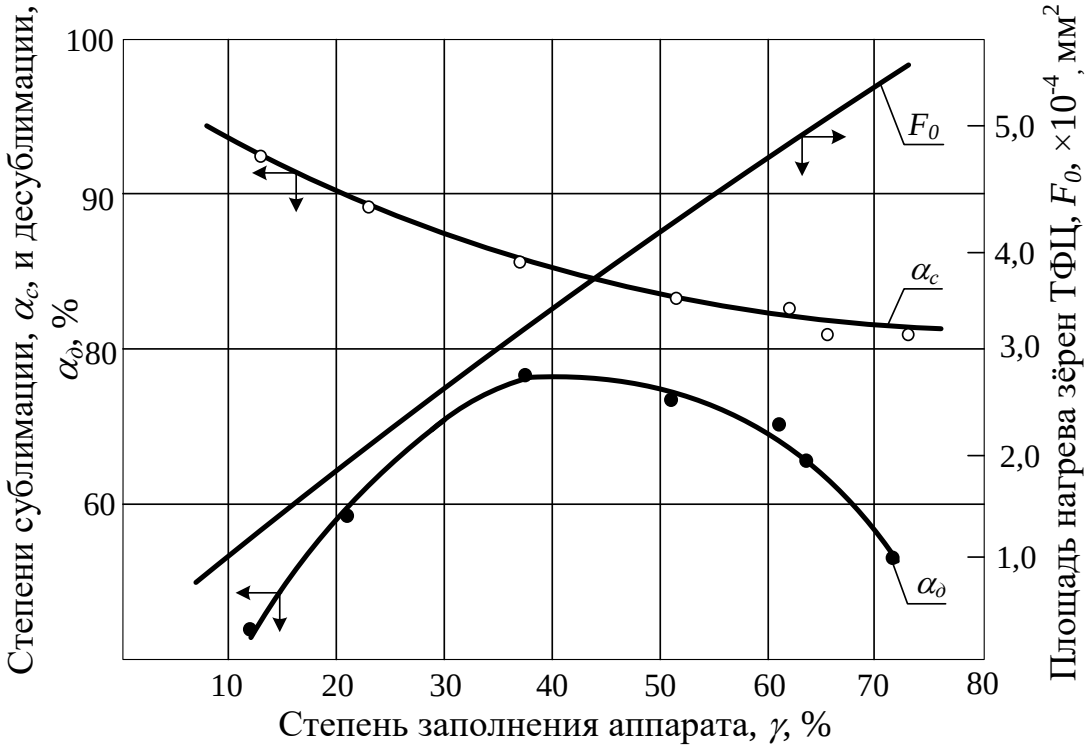


Рисунок 1.28 – Зависимости степеней сублимации и десублимации от степени заполнения аппарата

Анализ данных, приведённых в таблице А.19 и рисунке 1.28, показывает, что с увеличением степени заполнения аппарата тетрафторидом циркония степень сублимации постепенно уменьшается с 92,82 до 81,34 %. Зависимость степени десублимации имеет более сложный характер. При малых степенях заполнения она возрастает, достигая максимального значения 77,79 % при степени заполнения 35,88 %, а затем уменьшается. Уменьшение степени сублимации ТФЦ можно объяснить тем, что при увеличении степени заполнения аппарата увеличивается толщина слоя сублимируемого ТФЦ, а из-за низкой теплопроводности ТФЦ (λ = 0,26 Вт/(м·К) [43]) затрудняется его прогрев.

Увеличение степени десублимации при степенях заполнения от 11,91 до 35,88 % объясняется повышением относительного содержания паров ТФЦ в парогазовой смеси за счёт увеличения площади нагревания, F_0, продукта (см. таблицу 1.10 и рисунок 1.28).

Таблица 1.10 – Зависимость толщины слоя ТФЦ и поверхности нагрева от степени заполнения сублиматора

Степень заполнения, γ, %	Средняя толщина слоя ТФЦ, h, мм	Площадь поверхности нагрева, F_0, мм^2
11,91	7,6	1604,8
21,53	11,5	1998,8
35,88	16,6	2453,4
50,24	21,3	2841,4
61,00	24,7	3116,3
64,59	27,7	3903,8
71,76	31,2	4532,9

Примечание: В расчёте использовали данные: внутренний диаметр аппарата D = 50 мм; шаг шнека L = 40 мм; насыпная плотность ТФЦ ρ = 2500 кг/м^3.

Дальнейшее увеличение степени заполнения аппарата (более 35,88 %) уменьшает относительное количество десублимата вследствие недостаточной производительности десублиматора для полного улавливания паров ТФЦ. Ограниченную производительность десублиматора подтверждает примерно одинако-

вая максимальная масса десублимата, $m_д$, снимаемого с него, равная (65 ± 5) г (см. таблицу А.19).

Таким образом, для эффективного ведения процессов сублимации и десублимации необходимо знать оптимальную степень заполнения аппарата. Эксперименты, проведённые в данном пункте, показали, что для используемого лабораторного сублиматора этот параметр равен (35-40) %.

Гранулометрический состав. Эксперименты по исследованию влияния скорости (расхода) инертного газа на процесс сублимации тетрафторидов проводили по методике, изложенной в п.1.2.2.2.

В каждой серии опытов изменяли размер частиц тетрафторида циркония в пределах от 0,315 до 2 мм. Каждый опыт повторяли не менее трёх раз. Основными постоянными параметрами процесса следующие: начальная масса ТФЦ – 50 г, продолжительность процесса – 10 минут, скорость вращения шнека – 10 об/мин., скорость подачи инертного газа – 0,076 м/с.

Результаты экспериментов приведены в таблице А.20, а зависимости степеней сублимации и десублимации и удельной поверхности, $S_{уд}$, ТФЦ от гранулометрического состава графически представлены на рисунке 1.29.

Анализ данных, приведённых в таблице А.20 и рисунке 1.29, показывает, что при увеличении размера частиц тетрафторида циркония от 0,315 до 2,0 мм степень сублимации его монотонно уменьшается с 98,57 до 83,00 %. Изменение степени десублимации в зависимости от размера частиц имеет более сложный характер с максимальным значением 84,90 % при размере частиц ТФЦ 1 мм. Причём, при размерах частиц ТФЦ от 0,315 до 1 мм она возрастает от 75,59 до 84,90 %, а при дальнейшем увеличении размеров частиц уменьшается пропорционально изменению степени сублимации продукта до 80,64 % при размере частиц ТФЦ 2 мм.

Уменьшение степени сублимации ТФЦ при увеличении размеров его частиц можно объяснить уменьшением удельной поверхности, $S_{уд}$, (см. рисунок 1.29) ТФЦ, с которой происходит сублимация ТФЦ при постоянной толщине прогреваемого слоя. Кроме того, при увеличении размера частиц ТФЦ увеличивается

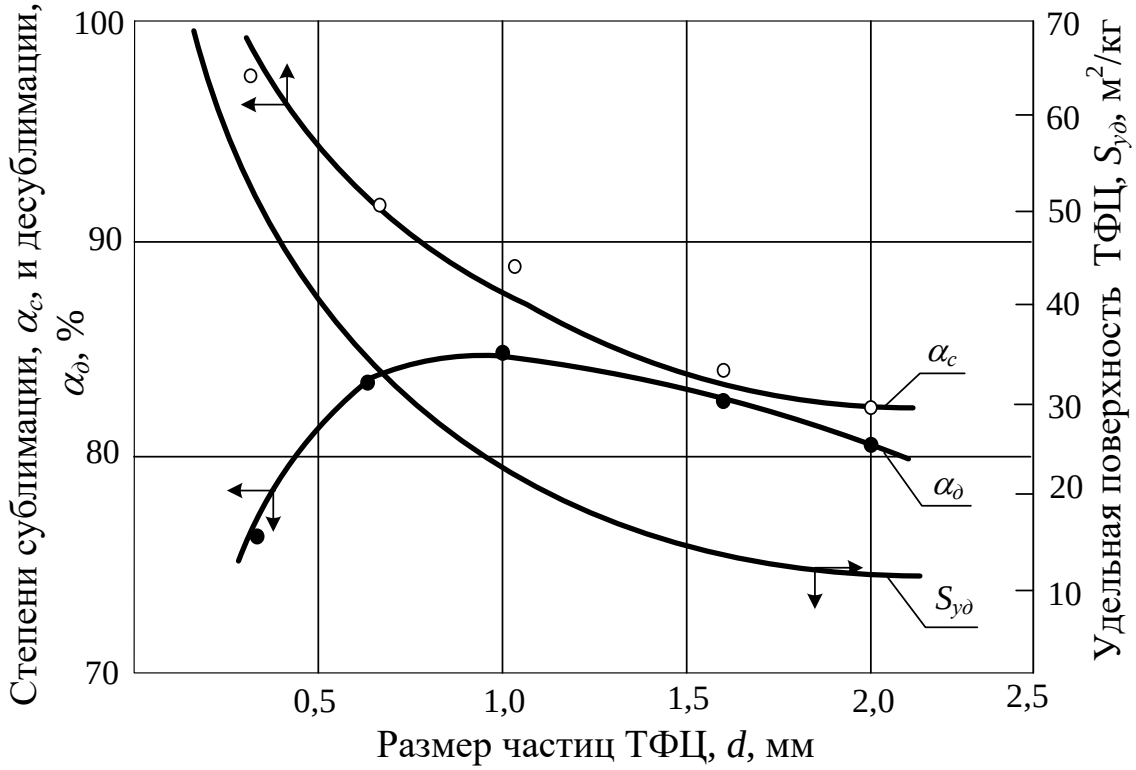


Рисунок 1.29 – Зависимости степеней сублимации и десублимации от размера частиц состава ТФЦ

по́ровое пространство между этими частицами, тем самым ухудшается теплопроводность слоя, что также отрицательно влияет на интенсивность процесса сублимации.

Низкая степень десублимации при δ = 0,315 мм ($\alpha_д$ = 75,59 %) является следствием несовершенства конструкции десублиматора, который не может конденсировать всё количество образующихся паров ТФЦ за промежуток времени контакта парогазовой смеси с десублиматором, т.к. процесс сублимации идёт очень интенсивно ($\alpha_с$ = 98,57 %) и поэтому часть паров ТФЦ уходит из аппарата в виде аэрозолей. При дальнейшем увеличении размера частиц ТФЦ, за счёт уменьшения степени сублимации, десублиматор начинает работать в оптимальном режиме. При размере частиц более 1 мм уменьшение степени десублимации становится пропорциональным уменьшению степени сублимации.

На основании проведённых экспериментальных исследований процессов сублимации и десублимации тетрафторида циркония в шнековом аппарате уста-

новлено, что наиболее эффективный режим работы сублиматора достигается при следующих параметрах: скорость вращения шнека – 10 об/мин., скорость инертного газа – 0,076 м/с, степень заполнения аппарата (35-40) %, размер частиц ТФЦ – 1 мм.

Анализ десублимата показал, что при этих оптимальных условиях концентрация примесей в ТФЦ уменьшается, например: Fe – с $8{,}8\cdot10^{-2}$ до $3\cdot10^{-2}$, Cu – с $1\cdot10^{-2}$ до $2{,}8\cdot10^{-3}$, Ni – с $3\cdot10^{-1}$ до $2{,}3\cdot10^{-3}$ мас. %, что не ниже, чем при однократной вакуумной сублимации [7, 43].

Следует учитывать, что степень десублимации ТФЦ на (2-10) % меньше, чем степень его сублимации. Для обеспечения более полной десублимации паров ТФЦ необходима другая, более совершенная конструкция десублиматора.

Выводы

1 Установлен вероятностный механизм процесса сублимации зернистого слоя тетрафторидов циркония и гафния. Сублимации подвергается только часть слоя, прилегающая к тепловоспринимающей поверхности, толщину δ которого можно рассчитать по формуле

$$\delta = 0{,}92 + 0{,}69\cdot10^{-11}\cdot(T_u^{\,4} - T_c^{\,4}).$$

Часть образующихся паров, покидающая зону сублимации, проходя через вышележащий более холодный слой зернистого материала, десублимируется на поверхности зёрен исходного тетрафторида.

2 Путём математической обработки результатов экспериментов получено кинетическое уравнение

$$\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} + \frac{K_D\cdot E}{K_D+K_T}\cdot\alpha = \frac{F_0}{m_0}\cdot\frac{K_D\cdot K_T}{K_D+K_T}\cdot\tau,$$

позволяющее рассчитать скорость процесса сублимации фторидов металлов четвёртой группы, которое допускает экстраполяцию на значения их исходных масс, используемых в промышленных масштабах. Скорость процесса сублимации зависит от способа получения фторидов, содержания в них примесей и лимитируется:

для безводного способа получения – теплопередачей от источника тепловой энергии к поверхности испаряющегося слоя продукта; для гидрометаллургического способа получения – массопереносом и теплопередачей; для тетрафторидов, с содержанием значительного количества примесей – массопереносом. Полученное уравнение возможно использовать при расчёте сублимационных аппаратов с неподвижным слоем тетрафторида.

3 Исследована сублимация фторидов в неподвижном слое в потоке инертного газа. Получены зависимости степени сублимации продукта от температуры сублимации и расхода (скорости) инертного газа-носителя: в потоке аргона и азота при температуре сублимации 1073 К и продолжительности процесса 10 минут константы скорости стадий тепло- и массопередачи составляют K_T = 1,87·10^{-3} кг/(м^2·с) и K_D = 0,83·10^{-3} кг/(м^2·с), а при температуре сублимации 1113 К и скорости газа 11·10^{-3} м/с константы скорости стадий массо- и теплопередачи, соответственно, равны 4,86·10^{-3} и 2,09·10^{-3} кг/(м^2·с). Установлено, что при прочих равных условиях степень сублимации тетрафторида в потоке газа выше, чем под разрежением.

4 Исследована сублимация тетрафторидов циркония и гафния в шнековом лабораторном реакторе при различных параметрах процесса: продолжительности, количестве оборотов шнека, скорости потока инертного газа, степени заполнения аппарата и гранулометрического состава исходного ТФЦ. Определены оптимальные параметры для процесса сублимации тетрафторида циркония: скорость вращения шнека – 10 об/мин., скорость подачи инертного газа – 0,076 м/с, степень заполнения аппарата (35-40) %, размер частиц ТФЦ – 1 мм.; рассчитана опытная скорость сублимации ТФЦ, которая составила 8,35 кг/(м^2·час). Установлено, что оптимальные параметры сублимационного процесса определяются индивидуально для каждого шнекового аппарата в зависимости от его габаритных размеров.

2 Десублимация тетрафторидов циркония и гафния

2.1 Аналитический обзор

Область применения десублимационного процесса достаточно широка – это выделение веществ из парогазовых смесей, образование твёрдых плёнок и покрытий, выращивание монокристаллов, газофазная полимеризация и др. Десублимационное получение фторидов редких металлов и их очистка от примесей в открытой печати практически не встречается.

По способу выделения продукта из парогазовой смеси различают поверхностную десублимацию и десублимацию в объёме. Возможные варианты организации поверхностной десублимации в аппарате в виде схемы показаны на рисунке 2.1 [43].



Рисунок 2.1 – Классификация поверхностных десублиматоров

Один из классификационных признаков – это выделение вещества на поверхности. Его осуществляют путём пересыщения паров извлекаемого вещества вблизи охлаждаемой поверхности. Пересыщение паров по отношению к равновесной концентрации вызывает их осаждение на стенке. Конечный продукт получают в виде корки «льда» или «снега» на охлаждаемой поверхности.

Объёмные десублиматоры сочетают простоту конструкции и непрерывность процесса с большой эффективностью. Образование и рост твёрдой фазы происходит в рабочем объёме аппарата, что позволяет получить продукт в виде порошка определённого гранулометрического состава.

Классификация способов ведения объёмной десублимации показана на рисунке 2.2 [43].



Рисунок 2.2 – Классификация объёмных десублиматоров

Основой процесса объёмной десублимации является образование десублимата в виде частиц в замкнутом объёме аппарата. Десублимация в объёме происходит в результате охлаждения парогазовой смеси, которое вызывает пересыщение паров в смеси с выделением твёрдой фазы в виде аэрозоля. Охлаждение может происходить при адиабатическом расширении газа или смешении газа с более

холодным потоком. При высокой температуре газовой смеси тепло может отводиться лучеиспусканием в окружающую среду [22].

Поверхностная десублимация всегда сопровождается объёмной десублимацией и наоборот. В обоих случаях побочный процесс мешает вести основную десублимацию. Поэтому при использовании поверхностной десублимации возникает проблема минимизации объёмной десублимации, а если основным способом является объёмная десублимация, то борьбу ведут с поверхностной десублимацией [43].

2.2 Поверхностная десублимация тетрафторидов циркония и гафния

Проведение непрерывного процесса десублимации требует осуществление непрерывного съёма продукта с десублиматора. Классификация десублимационных процессов приведена в п. 2.1. Десублимация на охлаждаемой поверхности является наиболее распространённым способом выделения веществ из парогазовой смеси [80, 249]. Для интенсификации процесса десублимации путём непрерывного или периодического сброса образующегося продукта рядом авторов в различных конструктивно оформленных десублиматорах предлагается использовать принцип термосброса [81-84]. Однако испытания этого принципа на аппаратах типа СОЦ-05, СТР на ПО «Приднепровский химический завод» показали его малую эффективность в сбросе десублимата ТФЦ и не высокое качество получаемого при этом продукта [85, 86]. Это связано, по-видимому, как с незнанием механизма процесса десублимации, так и с необоснованно выбранными низкими температурами десублимации, что приводит к низкой эффективности организации процесса для таких специфических продуктов как фториды металлов четвёртой группы [250-253].

В связи с этим, представляется целесообразным исследовать механизм процесса десублимации и найти более эффективный способ съёма десублимата.

Для более эффективного съёма десублимата с поверхности десублиматора нами было предложено использовать низкочастотную вибрацию. Исследования

проводили на установке, показанной на рисунке 1.3, в, по методике, изложенной в п.1.2.1.2. Отличия состояли в том, что через крышку реактора в его объём вводили через сильфон десублиматор, способный перемещаться в вертикальном направлении и имеющий в верхней части самобалансный инерционный вибратор, получающий механическую энергию от двигателя постоянного тока. В ходе процесса остаточное давление в сублиматоре поддерживали (60-100) Па, температуру в зоне сублимации (1073±5) К, температура стенки десублиматора (683-703) К, что обеспечивало образование β-фазы тетрафторида циркония.

Пар ТФЦ проходил через сетку и конденсировался на поверхности вибрирующего десублиматора. При достижении определённой толщины слой десублимата отрывался от вибрирующего десублиматора и падал на сетку. Через 60 минут после начала опыта процесс сублимации прекращали, реторту охлаждали и из верхней части продукта, расположенного на сетке, отбирали частицы десублимата для определения толщины его слоя.

Измерения толщины слоя, при которой происходил отрыв десублимата от поверхности конденсатора, производили с помощью оптического микрометра «Мир». Этим же прибором определяли величину колебаний вибратора. Опыт повторяли несколько раз для различных значений частоты и амплитуды колебаний вибратора. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты эксперимента по вибрационному съёму десублимата ТФЦ с поверхности десублиматора

Круговая частота, ω, рад/с	Средняя амплитуда, A, мм	Амплитудное ускорение, a, м/с^2	Средняя толщина слоя десублимата, h, мм
130,8	0,58	9,93	7,7
183,2	0,44	14,66	4,9
235,5	0,36	19,96	3,7
287,8	0,39	32,31	2,2
340,2	0,44	50,91	1,5

Анализ результатов, приведённых в таблице 2.1, показывает, что чем больше величина амплитудного значения ускорения десублиматора при его вибрации, тем меньше толщина слоя, при которой происходит отрыв десублимата от поверхности конденсатора. Эта зависимость показана на рисунке 2.3.

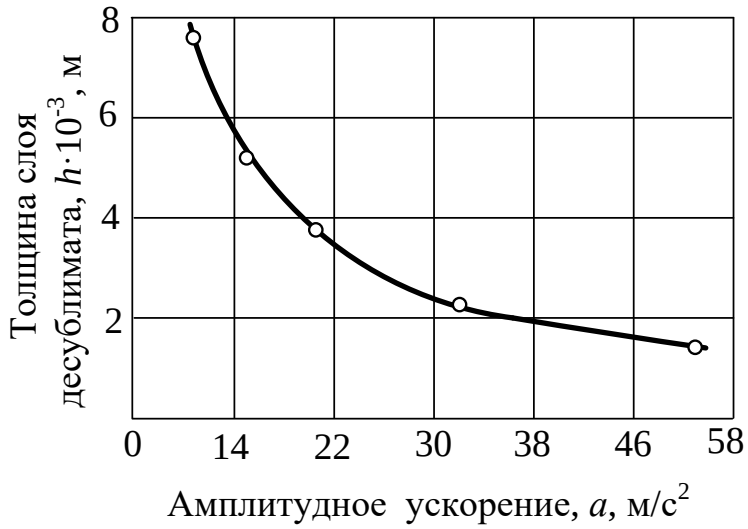


Рисунок 2.3 – Зависимость толщины слоя десублимата ТФЦ в момент отрыва от поверхности десублиматора от амплитудного ускорения вибратора

Для интерпретации полученных данных могут быть использованы следующие рассуждения. В момент отрыва десублимата от поверхности конденсатора удельная сила адгезионного сцепления ТФЦ с поверхностью десублиматора равна амплитудному значению удельной силы инерции, т.е. справедливы следующие соотношения

$$\sigma = \frac{m \cdot A \cdot \omega^2}{s} = \rho \cdot h \cdot A \cdot \omega^2, \qquad (2.1)$$

где σ – удельная сила адгезии, Н/м^2;

m – масса слоя десублимата, кг;

A – амплитуда колебаний, м;

ω – круговая частота колебаний, рад/с;

s – площадь поверхности сцепления десублимата с конденсатором, м^2;

ρ – плотность десублимата, кг/м^3;

h – толщина слоя десублимата, м.

Из уравнения (2.1) следует, что толщина слоя десублимата в момент отрыва его от поверхности десублиматора должна обратно пропорционально зависеть от амплитудного значения ускорения десублиматора при его вибрации.

Полученные экспериментальные данные подтверждают эту зависимость.



Рисунок 2.3 – Линеаризация зависимости толщины слоя десублимата ТФЦ от обратного амплитудного значения ускорения вибратора

Как видно из рисунка 2.3 зависимость амплитудного ускорения удовлетворительно линеаризуются в координатах $h = f(1/a)$. Статистической обработкой полученных данных определён коэффициент уравнения (2.2), вытекающего из соотношения (2.1):

$$h = (0{,}075 \pm 0{,}006)/a. \qquad (2.2)$$

Коэффициент корреляции зависимости $h = f(1/a)$ равен 0,9986.

Полученные данные были использованы при проектировании сублимационных аппаратов с вибрационным съёмом десублимата.

2.3 Объёмная десублимация тетрафторидов циркония и гафния под разрежением

2.3.1 Теоретическое обоснование процесса объёмной десублимации тетрафторидов

При образовании твёрдой фазы из газообразной важное место занимают процессы переноса в пределах этих фаз, зародышеобразования и роста отдельных кристаллов.

Основой процесса объёмной десублимации является образование и рост твёрдой фазы во всём рабочем объёме аппарата. Десублимация в объёме может осуществляться простым способом – смешением парогазовой смеси с охлаждающим инертным газом в вертикальных аппаратах или адиабатическим расширением газов [86].

Для образования твёрдой фазы требуется поверхность для десублимации. Такую поверхность образуют маленькие кластеры молекул пара, ионы, ионные кластеры и небольшие частицы различных веществ, называемые ядрами десублимации; в общем случае всё это можно назвать «зародышами». Если десублимация происходит исключительно на зародышах, образованных молекулами этого же пара, процесс называется спонтанной или гомогенной нуклеацией. Если же пар десублимируется на зародышах из другого вещества, то процесс носит название гетерогенной нуклеации. Гомогенная нуклеация происходит в три стадии [86]:

1) образование пересыщенного пара, происходящее при расширении пара;

2) образование малых молекулярных зародышей;

3) десублимация пара на зародышах и рост последних.

2.3.1.1 Определение скорости гомогенного зародышеобразования

Интенсивность фазового перехода из газовой в твёрдую фазу определяется возможностью осуществления начала фазового перехода. Десублимация протека-

ет в условиях отклонения от равновесного состояния и образования новой фазы – кристаллических зародышей. Зародыш – это минимальное скопление молекул новой фазы, находящейся в равновесии с газовой средой.

Скорость образования зародышей зависит от степени пересыщения пара. Зная критическую степень пересыщения пара, $S_{кр}$, можно рассчитать скорость, I, гомогенного (спонтанного) зародышеобразования на основании теории Фольмера и Вебера [87].

При гомогенной десублимации под критическим пересыщением понимают такое, состояние при котором скорость образования зародышей, способных к дальнейшему росту, равна единице, то есть $I = 1 см^{-3} \cdot с^{-1}$.

Скорость гомогенного зародышеобразования определяем из выражения [87]:

$$I = K \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G}{\kappa \cdot T}\right)}, \tag{2.4}$$

где ΔG – энергия Гиббса, Дж;

k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура смеси, К.

K – кинематический множитель, определяем из выражения:

$$K = \frac{\alpha}{\rho} \cdot \left(\frac{2 \cdot m \cdot \sigma}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{\kappa \cdot T}\right)^2 = 10^{26} \cdot \frac{\alpha}{\rho} \cdot \left(\frac{P}{T}\right)^2 \cdot (M \cdot \sigma)^{1/2}, \tag{2.5}$$

где α – коэффициент десублимации, доли;

ρ – плотность десублимата, кг/м^3;

m – масса продукта, к г;

σ – поверхностное натяжение, Дж/м^2;

P – давление парогазовой смеси, Па;

M – молекулярная масса десублимата, г/моль.

Энергия Гиббса в случае гомогенного зародышеобразования равна [87]

$$\Delta G = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot V^2}{3 \cdot \left[\kappa \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_\infty}\right)\right]^2} = \frac{16\pi}{3 \cdot \ln^2\left(S_{кр}\right)} \cdot \left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma}{T}\right)^3, \tag{2.6}$$

где V – удельный объём десублимата, м^3;

P_∞ – давление пара над плоской поверхностью десублимата при данной температуре, Па;

$S_{кр}$ – критическая степень пересыщения.

Величина давления P_∞ связана с температурой процесса десублимации соотношением [86, 88]:

$$\ln P_\infty = A - \frac{E}{T}, \tag{2.7}$$

где A, E – коэффициенты, величины которых даны в работе [60]. Например, для тетрафторида циркония формула (2.7) имеет вид

$$\ln P_\infty = 12{,}7 - \frac{11600}{T}\ . \tag{2.8}$$

Поверхностную энергию определяем по уравнению [59]:

$$\sigma = \frac{\Delta H - R \cdot T}{V^0} \cdot \frac{\Delta n}{n} \cdot h, \tag{2.9}$$

где ΔH – изменение энтальпии, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$V^0 = 1/\rho$ – мольный объём твёрдого вещества, м^3/моль;

n – координационное число;

Δn – число недостающих соседей в поверхностном слое;

h – толщина молекулярного монослоя (для фторидов четвёртой группы (0,2-0,3) нм [89]).

2.3.1.2 Определение скорости роста частиц

Кинетика роста частиц является важной характеристикой процесса десублимации.

Выход и размеры твердой фазы, получающейся при непрерывной десублимации, зависят от скорости процессов зародышеобразования и роста частиц. Незначительное возрастание пересыщения парогазовой смеси приводит к заметному

увеличению числа новых зародышей, которые затем растут и, обладая большой суммарной поверхностью роста, способствует значительному уменьшению концентрации парогазовой смеси. Частицы критического размера в каждый момент времени имеют нулевые скорости роста, однако сам критический радиус со временем увеличивается, что объясняется уменьшением пересыщения в парогазовой смеси [90].

Существует энергетический барьер, который препятствует росту частиц с размером меньше, чем критический размер.

Величина степени пересыщения связана с радиусом образующихся при этом зародышей соотношением [86]:

$$\ln S = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho \cdot r}, \tag{2.10}$$

где S – степень пересыщения;

r – радиус критического зародыша, м.

Пересыщению, существующему в системе в каждый момент времени, отвечает определённый критический размер частицы.

Радиус, $r_{кр}$, критического сферического зародыша определяем из уравнения Томсона [45, 86]

$$r_{кр} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{\rho \cdot R \cdot T \cdot \ln S}. \tag{2.11}$$

После достижения зародышем критического размера $(1\text{-}0{,}1) \cdot 10^{-3}$ мкм, соответствующего максимальному значению энергии Гиббса, зародыш имеет тенденцию к неограниченному росту [86].

При движении частицы в парогазовой среде скорость её роста может изменяться. Скорость роста частиц зависит от многих факторов: концентрации, пересыщения, температуры, времени, скорости газа-носителя и т.д. Теоретически выявить зависимости скорости роста частиц одновременно от всех факторов невозможно. Поэтому для определения скорости изменения размеров (массы) частиц применяются прямые и косвенные методы.

Сущность прямых методов заключается в непосредственном измерении масс (размеров) частиц в процессе их роста. Эти методы применяются при исследовании кинетики роста отдельных частиц.

Косвенные методы исследования роста твёрдых частиц заключаются в измерении в процессе эксперимента каких-либо параметров, связанных известным соотношением с кинетикой этих процессов. Например, скорость роста частиц можно определить из уравнения движения, если знать скорость её падения и ускорение при свободном движении частицы [91].

Скоростью роста частиц в реальных условиях можно управлять, например, изменяя скорость газа-носителя, температуру, продолжительность нахождения частиц в зоне сублимации аппарата и т.д.

2.3.1.3 Осаждение твёрдых частиц под действием силы тяжести

Свободное осаждение частиц. Физические характеристики движения твёрдых частиц в газе зависят не только от свойств системы, но и от ряда факторов, связанных, главным образом, с условиями обтекания, то есть с теорией граничного слоя и с законом сопротивления [78].

Движение частиц в движущейся среде изучено недостаточно; обычно предполагают, что сопротивление среды аналогично сопротивлению испытываемому частицей при её движении в стационарной среде. Уравнение, связывающее скорость движения частицы и сопротивление среды, является уравнением в частных производных и имеет сложный вид и для практических расчётных целей малопригодно.

В нашей работе ставим задачу по определению скорости падения частиц сферической и неправильной формы и управления этим процессом путём изменения скорости газа-носителя (скорости противоточного поддува).

При изучении движения частиц принимаем следующие допущения:

- при небольших концентрациях твёрдых частиц в газовом потоке их движение можно рассматривать как движение одиночной частицы. В этом случае

можно пренебречь эффектом коагуляции частиц и последние рассматриваются монодисперсными и не влияющими при движении друг на друга [92];

- частица падает под действием силы тяжести, и будет увеличивать свою скорость до тех пор, пока сила сопротивления среды не уравновесит силу тяжести. Затем частица будет продолжать движение равномерно с постоянной скоростью. Эта скорость называется скоростью свободного осаждения.

В основе всех динамических расчётов дисперсных двухфазных потоков лежит второй закон Ньютона [93]:

$$m\frac{d\overline{U}}{d\tau} = \sum \overline{F}_i, \qquad (2.12)$$

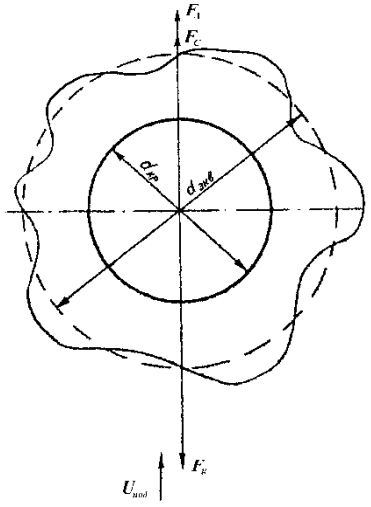
где m – масса частицы, кг;

$d\overline{U}$ – вектор скорости частицы, м/с;

τ – время движения частицы, с;

$\sum \overline{F}_i$, – сумма векторов сил, действующих на частицу, Н.

При движении частицы подвергаются воздействию нескольких сил, способствующих удалению этих частиц из потока (рисунок 2.4).



F_g – сила тяжести, F_A – подъёмная сила Архимеда, F_C – сила сопротивления Стокса

Рисунок 2.4 – Схема сил, действующих на частицу в подвижной среде

Для определения режима осаждения частиц и, следовательно, выбора формул для расчёта скорости осаждения, используем критерий Рейнольдса

$$\mathrm{Re} = \frac{U \cdot d_r \cdot \rho_T}{\mu}, \tag{2.13}$$

где d_r – диаметр частицы, м;

$\rho_т$ – плотность твёрдых частиц, кг/м^3;

μ – динамический коэффициент вязкости, Па·с.

Значение критерия Рейнольдса определяем через критерий Архимеда, который равен

$$Ar = \frac{d_r^3 \cdot \rho_{cp} \cdot g \cdot \left(\rho_T - \rho_{cp}\right)}{\mu^2}, \tag{2.14}$$

где $\rho_{ср}$ – плотность среды, кг/м^3;

g – ускорение свободного падения, м/с^2.

Тогда уравнение движения для вертикального дисперсного двухфазного потока с учётом сил тяжести частиц, гидравлического сопротивления среды и подъёмной силы при ламинарном потоке имеет вид [94]:

$$m\frac{dU}{d\tau} = F_g - F_A - F_C \ , \tag{2.15}$$

где F_g – сила тяжести, равная $F_g = m \cdot g$, Н;

F_A – подъёмная сила Архимеда, равная $F_A = \frac{m\rho_{cp}g}{\rho_T}$, Н;

F_C – сила сопротивления Стокса, равная $F_C = 3 \cdot \pi \cdot d_r \cdot \mu \cdot U_{oc}$, Н.

Конечная скорость, которой может обладать частица, это скорость, достигаемая при условии, что сопротивление среды ($\overline{F}_C + \overline{F}_A$) становится равным внешней силе, действующей на частицу. В случае если внешней силой является сила тяжести, скорость установившегося движения, то есть скорость осаждения U_{oc}, определяем из уравнения [95]

$$U_{oc} = \frac{d_r^2 \cdot g \cdot \left(\rho_T - \rho_{cp}\right)}{18 \cdot \mu}. \tag{2.16}$$

Выражение (2.13) справедливо для области ламинарного движения частиц, когда Re < 2 [93].

Скорость осаждения одиночной частицы во всех режимах обтекания приближенно рассчитываем по формуле, предложенной О. Тодесом [95]:

$$\mathrm{Re} = \frac{Ar}{18 + 0{,}61\sqrt{Ar}}, \tag{2.17}$$

здесь

$$Ar = \frac{U_{oc} \cdot d_r \cdot \rho_{cp}}{\mu}. \tag{2.18}$$

При расчёте можно определить либо диаметр частицы $d_г$, задаваясь скоростью осаждения $U_{ос}$, либо скорость осаждения $U_{ос}$, задаваясь диаметром частиц $d_г$.

Диаметр частицы $d_г$ при известной скорости осаждения $U_{ос}$ рассчитываем в следующем порядке:

1) рассчитываем критерий Лященко, *Ly*, по уравнению [78]

$$Ly = \frac{U_{oc}^3 \cdot \rho_{cp}^2}{\mu \cdot \left(\rho_T - \rho_{cp}\right) \cdot g}; \tag{2.19}$$

2) определяем значение критерия Архимеда по графику зависимости $Ar = f(Ly)$, приведенной в приложении В;

3) рассчитываем диаметр частиц $d_г$, осаждающихся со скоростью $U_{ос}$, по формуле [78]

$$d_r = \sqrt[3]{\frac{Ar \cdot \mu^2}{\left(\rho_T - \rho_{cp}\right) \cdot \rho_{cp} \cdot g}}. \tag{2.20}$$

Скорость свободного осаждения $U_{ос}$ по известному диаметру частицы $d_г$ определяем в следующем порядке:

1) рассчитываем значение критерия Архимеда по уравнению (2.14);

2) рассчитываем значение критерия Рейнольдса по уравнению (2.17);

3) находим скорость осаждения частицы по формуле

$$U_{oc} = \frac{\mu \cdot \mathrm{Re}}{d_r \cdot \rho_{cp}}. \tag{2.21}$$

При осаждении частиц неправильной формы необходимо учитывать отклонение их формы от шарообразной, вводя в расчёт вместо $d_г$ эквивалентный диаметр $d_{экв}$ (см. рисунок 2.10), который определяем по формуле [49]

$$d_{экв} = \sum_{i=1}^{n} \Delta_i \cdot d_i , \qquad (2.22)$$

где Δ_i – массовая доля *i*-той фракции в слое;

d_i – средний диаметр *i*-той фракции, м;

n – количество фракций.

Сферическая форма частиц – это одно из предположений, сделанных при выводе закона Стокса. В реальных случаях частицы имеют различные формы, зависящие от условий их образования. Для частиц в виде длинных цепочек или хлопьевидных возможны большие отклонения от закона Стокса. В этом случае в формулу для закона Стокса вводят поправочный динамический коэффициент формы f_q, вычисляемый по формулам [49]

$$f_q = \begin{cases} \left(0{,}843 \cdot \lg \dfrac{1}{0{,}065 \cdot f}\right)^{-1}, \ при \ \mathrm{Re}_{от} < 0{,}2; \\ f^{\,0{,}9} \cdot \mathrm{Re}_{от}^{\,0{,}15\sqrt{f-1}}, \ при \ 0{,}2 < \mathrm{Re}_{от} < 2 \cdot 10^3; \\ 1 + 11{,}6 \cdot \left(\sqrt{f} - 1\right), \ при \ \mathrm{Re} > 2 \cdot 10^3, \end{cases} \qquad (2.23)$$

где *f* – коэффициент формы (таблица 2.2);

$Re_{от}$ – критерий Рейнольдса, равный $Re_{от} = |U_{от}| \cdot d \cdot \rho_{ср} / \mu$;

$U_{от}$ – относительная скорость между частицей и газом, м/с. Определяется как разность между скоростью частицы, определяемой по формуле Стокса, и задаваемой скоростью газа.

Таблица 2.2 – Коэффициенты формы, *f*, и сферичности, φ, для частиц [96]

Форма частицы	*f*	φ
Круглая	1,30	0,77
Угловатая	1,52	0,66
Продолговатая	1,72	0,58
Пластинчатая	2,33	0,43

При оценке скорости осаждения твёрдых частиц взаимодействием между ними обычно пренебрегают, так как расстояние между частицами, за исключением редких случаев, относительно велико.

При стеснённом осаждении частиц коэффициент сопротивления будет больше за счёт соударения твёрдых частиц друг о друга, чем в случае осаждения одиночной частицы.

Для характеристики слоя частиц вводят понятие порозности слоя, ε, которая определяется как доля объёма пустот между частицами в общем объёме слоя

$$\varepsilon = \frac{V_{сл} - V}{V_{сл}}, \qquad (2.24)$$

где $V_{сл}$ – объём всего взвешенного слоя, м^3;

V – объём, занимаемый частицами, м^3.

Осаждение частиц из псевдоожиженного слоя. Для организации непрерывного технологического процесса десублимации, а также его интенсификации возможно использование десублиматоров с псевдоожиженным слоем. Механизм таких процессов складывается из следующих стадий:

- смешение реагентов в пределах псевдоожиженного слоя и создание пересыщенного состояния парогазовой смеси;

- десублимация парогазовой смеси на частицах слоя и в газовой фазе;

- осаждение твёрдых частиц, достигших заданных размеров.

Взвешенный (псевдоожиженный) слой образуется в бинарных гетерогенных системах при пропускании с определенными скоростями потока менее плотной фазы снизу вверх через слой твёрдой фазы [49].

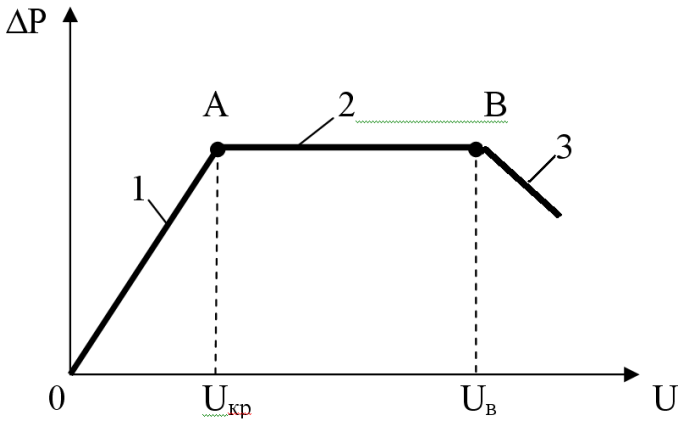
Взвешенный слой характеризуется тем, что масса тяжёлой фазы (сила тяжести) уравновешивается трением газа о частицы. Тяжёлая фаза не лежит на опоре, а «подвешена» в потоке лёгкой фазы. Частицы твёрдого материала плавают в потоке лёгкой фазы, пульсируют, совершают вихревые движения, но не покидают пределов слоя при значительном увеличении линейной скорости лёгкой фазы вследствие одновременного увеличения порозности слоя.

При очень малых линейных скоростях непрерывного потока газа слой частиц неподвижен. По мере возрастания скорости увеличивается сила трения газа о частицы и давление частиц на решетку уменьшается.

При скорости потока, называемой первой критической скоростью (или скорость взвешивания или скорость псевдоожижения), масса слоя частиц уравновешивается силой трения газа и архимедовой подъёмной силой и частицы не оказывают давления на решетку.

С дальнейшим увеличением скорости газа порозность слоя возрастает пропорционально скорости газа. При этом высота слоя увеличивается, а гидравлическое сопротивление остается неизменным во всем диапазоне скоростей газа, соответствующих существованию кипящего слоя.

Вид зависимости перепада давления ΔР от скорости ожижающего агента показан на рисунке 2.5.



1 – стационарное состояние; 2 – псевдоожиженное состояние; 3 – унос

Рисунок 2.5 – Кривая псевдоожижения

Согласно кривой псевдоожижения, линия 1 соответствует стационарному слою твёрдого продукта, в точке А слой переходит в псевдоожиженное состояние и сохраняет это состояние по линии 2 (ΔP = const), точка В соответствует началу уноса материала из слоя, что происходит при скорости газа, равной скорости витания частиц $U_в$.

В случае использования полидисперсного материала псевдоожижение для различных фракций начинается при различных критических скоростях и задача расчёта сводится к нахождению таких условий, при которых процесс псевдоожижения полидисперсного материала будет ограничиваться точками А и В (рисунок 2.5).

Для частиц с одинаковой плотностью с небольшим показателем полидисперсности (d_{max}/d_{min}) для расчёта $U_{кр}$ можно использовать формулу [49]

$$\mathrm{Re}_{кр} = \frac{Ar}{150 \cdot \frac{1-\varepsilon_{кр}}{\varepsilon_{кр}^3} + \left(\frac{1{,}75}{\varepsilon_{кр}^3} Ar\right)^{1/2}}, \qquad (2.25)$$

где $\varepsilon_{кр}$ – порозность слоя в момент начала псевдоожижения.

Для расчёта начала псевдоожижения слоя из несферических частиц, если величина порозности $\varepsilon_{кр}$ неизвестна, можно применять приближенную зависимость

$$f / \varepsilon_{кр}^3 \approx 14, \qquad (2.26)$$

где f – коэффициент формы.

Коэффициент формы рассчитываем по формуле:

$$f = \frac{F_Г}{F_Ш} = \left(\frac{d_F}{d_V}\right)^2, \qquad (2.27)$$

где $F_Г$, $F_Ш$ – поверхности несферической и сферической частицы, м^2;

d_F, d_V – диаметры шаров, эквивалентные диаметру частиц по поверхности и по объёму, м.

При расчёте скоростей начала псевдоожижения $U_{кр}$ и уноса $U_в$ для частиц, по форме отличающихся от сферической, вместо диаметра сферической частицы $d_г$ следует подставлять величину $d_г/f$.

В общем случае $f \geq 1$. Для частиц неправильной формы коэффициент f определяется экспериментально, для ориентировочной оценки коэффициента f можно пользоваться таблицей 2.2.

Для расчёта начала скорости псевдоожижения полидисперсных частиц используем критериальное уравнение:

$$\mathrm{Re}_{кр} = 0{,}0736 \cdot Ar^{0.625} \cdot \varepsilon_{кр} \left(\frac{d_{\max}}{d_{экв}} \right)^{0{,}375}, \qquad (2.28)$$

где $d_{экв}$ – эквивалентный диаметр частиц, определяем для полидисперсных частиц по формуле (2.22), м;

$d_{\max}$ – максимальный диаметр частиц, м.

Формула (2.25) верна при критерии Рейнольдса $20 < \mathrm{Re} < 1{,}5 \cdot 10^3$.

Верхний предел существования кипящего слоя ограничивается скоростью витания частиц, при которой начинается массовый унос частиц данного размера, формы и плотности (рисунок 2.5, линия 3).

Расчёт скорости газа, соответствующий началу уноса $U_у$, производим по универсальной формуле (2.17) С.Тодеса, которая приближенно пригодна для всех режимов движения частиц ($\mathrm{Re} \le 2 \cdot 10^5$) в виде [90]

$$\mathrm{Re}_y = \frac{Ar}{18 + 0{,}61\sqrt{Ar}}. \qquad (2.29)$$

Таким образом, установили, что при осаждении твёрдых частиц в газовом потоке из псевдоожиженного слоя, скорость процесса зависит от режима обтекания твёрдых частиц газом, формы частиц, стеснённости движения и ряда других факторов.

2.3.2 Экспериментальное исследование объёмной десублимации тетрафторидов

При разработке аппаратов непрерывного режима действия с интенсивной сублимацией продукта и дальнейшей десублимацией паров тетрафторидов на охлаждаемой поверхности имеется ряд технологических трудностей, связанных, в частности, с отделением десублимата от поверхности десублиматора, необходимостью его измельчения, классификации для дальнейшей переработки и т.д. Кроме того, на охлаждаемой поверхности может образоваться ТФЦ в α-фазе, имею-

щий бóльшую прочность и являющийся весьма гигроскопичным, что отрицательно сказывается на качестве конечного продукта.

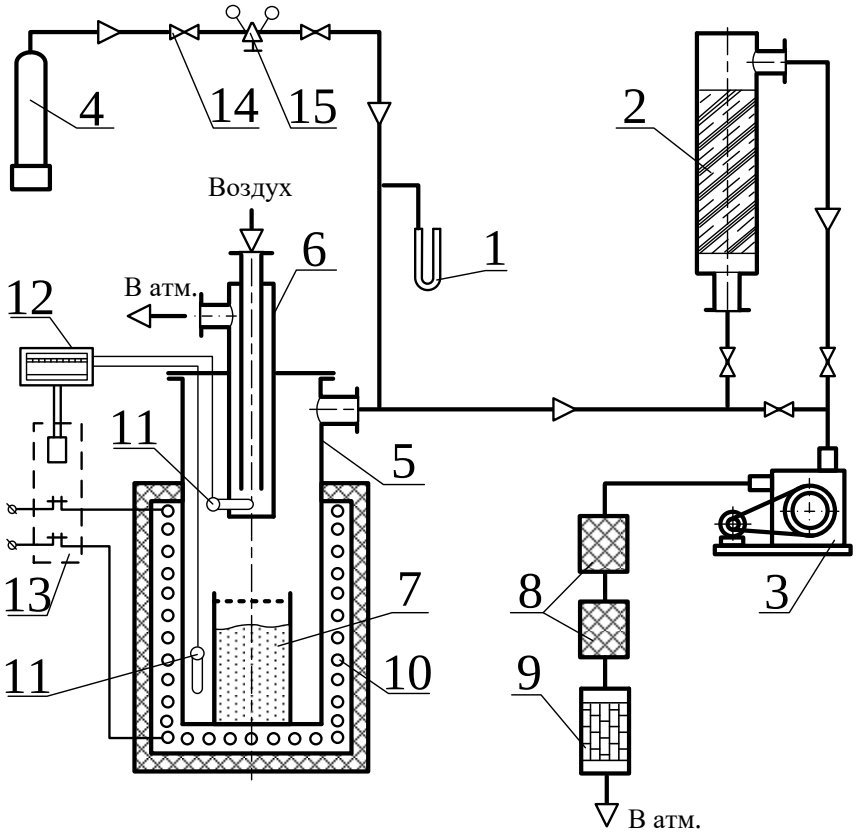
Этих проблем можно избежать, используя десублимацию паров ТФЦ не на охлаждаемой поверхности, а в объёме аппарата. В результате организации такого процесса возможно получение порошкообразного десублимата в β-фазе и с определённым гранулометрическим составом. Это облегчит выгрузку его из аппарата и позволит организовать непрерывные процессы сублимации и десублимации. Такие преимущества объёмной десублимации заставляют обратить внимание на этот процесс и требуют более глубокого его изучения. Процесс объёмной десублимации возможно проводить как при определённом разрежении, так и в потоке инертного газа [80]. Для исследования процесса объёмной десублимации были проведены ряд экспериментов.

2.3.2.1 Описание установки и методики проведения экспериментов

Исследование объёмной десублимации паров ТФЦ в зависимости от внешних условий (температура десублиматора и давление в аппарате) проводили на установке, показанной на рисунке 2.6.

Установка состоит из системы вакуумирования, сублимационного аппарата, системы газоочистки и системы терморегулирования.

Эксперименты проводили по следующей методике. Исходный ТФЦ массой 20 г загружали в стакан 7 и помещали в сублиматор. Аппарат герметизировали, откачивали воздух до остаточного давления (133-266) Па с целью проверки отсутствия натекания воздуха, после чего сублиматор заполняли аргоном до атмосферного давления. Затем сублиматор помещали в печь 10, предварительно нагретую до рабочей температуры. Расходом воды в десублиматоре 6 устанавливали необходимую температуру десублимации. После нагрева сублиматора до рабочей температуры включали вакуумный насос 3 и из аппарата откачивали газ до заданного остаточного давления. В течение 40 минут проводили сублимацию ТФЦ при одновременной конденсации его паров на охлаждаемом десублиматоре 6.



1 – U-образный вакуумметр; 2 – колонка поглотительная; 3 - вакуумный насос;
4 – баллон с инертным газом; 5 – сублиматор; 6 – десублиматор; 7 – стакан;
8 – масляный фильтр; 9 – поглотитель; 10 – электропечь; 11 – термопара; 12 – КСП-4;
13 – электромагнитное реле; 14 – вентиль; 15 – газовый редуктор

Рисунок 2.6 – Схема экспериментальной установки для исследований объёмной десублимации тетрафторидов

По истечении времени процесса сублиматор извлекали из печи, заполняли аргоном до атмосферного давления, охлаждали и при комнатной температуре вскрывали. Путём взвешивания десублимата и остатка определяли степень сублимации и степень образования аэрозолей. Проводили химический анализ состава десублимата спектральным, химическим, нейтронно-активационным и атомно-адсорбционым методами.

2.3.2.2 Результаты проведённых экспериментов и их обсуждение

Температура десублиматора. При изучении влияния температуры десублиматора в ходе экспериментов изменяли температуру сублимации, T_c, от 1123 до

1223 К и температуру десублиматора, $T_д$, от 523 до 1073 К; давление в сублиматоре поддерживали на уровне не более 133 Па. Продолжительность опытов составляла 40 минут. Каждый опыт повторяли не менее трёх раз.

Полученные результаты экспериментов приведены в таблице Б.1, а графические зависимости представлены на рисунке 2.7.

Анализ данных, приведённых в таблице Б.1, и на рисунке 2.7, показывает, что степень образования аэрозолей при одной и той же температуре сублимации в вакууме с увеличением температуры десублиматора уменьшается при температурах 1123 и 1173 К и несколько увеличивается при температуре 1223 К. Например, при температурах сублимации 1173 и температурах десублиматора 673, 723, 773, и 873 К степень образования аэрозолей составляет 8,5; 7,8; 6,5; 3,5 %, соответственно. При температуре сублимации 1223 К и при тех же температурах десублиматора степени образования аэрозолей равняются 4,2; 4,3; 4,4 и 3,0 %, соответственно.

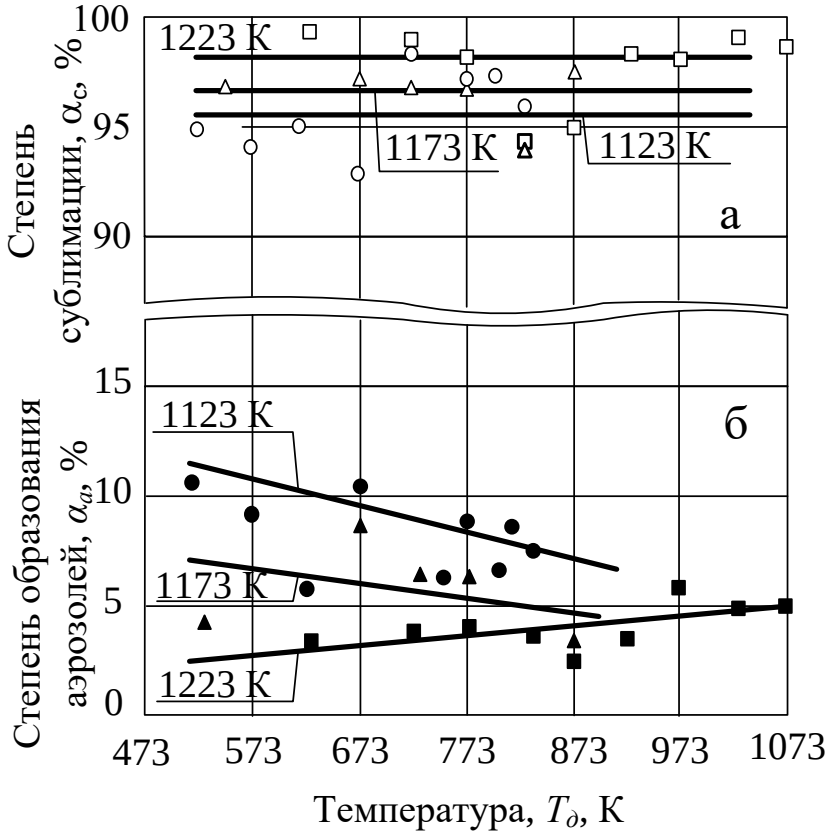


Рисунок 2.7 – Зависимости степеней сублимации (а) и образования аэрозолей (б) от температуры десублиматора при различной температуре сублимации при остаточном давлении газов в аппарате $P \leq 133$ Па

Это свидетельствует о том, что с увеличением температуры десублиматора, вызывающим уменьшение температурного напора, при температурах сублимации в вакууме 1123 и 1173 К, которые меньше температуры десублимации ТФЦ (1181 К), десублимация протекает при небольшой степени пересыщения и не слишком большой скорости десублимации. Это позволяет образующимся аэрозольным частицам расти и попадать в порошкообразном виде в десублимат. При температуре сублимации 1223 К из-за увеличения степени и скорости сублимации, возрастает давление паров ТФЦ в аппарате, увеличивается концентрация тетрафторида циркония и его степень пересыщения. Десублиматор, который имеет ограниченную мощность по теплоотводу, не справляется с десублимацией продукта и часть десублимата в виде аэрозолей уходит из аппарата.

Давление в аппарате. С целью исследования влияния давления газов в аппарате на процесс объёмной десублимации, в следующей серии опытов меняли параметры процесса: температуру десублиматора варьировали от 573 до 1073 К и остаточное давление газов в сублиматоре от 13,15 Па до $1 \cdot 10^5$ Па. Температура сублимации оставалась постоянной и равнялась 1223 К.

Результаты экспериментов приведены в таблице Б.2 и графически представлены на рисунке 2.8.

Анализ данных, приведённых в таблице Б.2 и на рисунке 2.8, показывает, что степень образования аэрозолей возрастает как с увеличением температуры десублиматора, так и с увеличением остаточного давления в аппарате. Например, при температуре десублиматора 973 К и давлениях $1{,}315 \cdot 10^4$, $2{,}630 \cdot 10^4$ и $2{,}630 \cdot 10^4$ Па степень образования аэрозолей ТФЦ составляет 6,5; 7,5 и 9,5 %, соответственно. При давлении ($2{,}63 \cdot 10^4$) Па и температурах десублиматора 573, 673, 773, 873 и 973 К степень образования аэрозолей равна 4,5; 5,75; 6,20; 5,75 и 7,50 %, соответственно. Это объясняется тем, что с увеличением давления газов в аппарате уменьшается длина свободного пробега молекул ТФЦ, а это увеличивает вероятность их столкновения и способствует образованию бóльшего числа кластеров – зародышей аэрозолей.

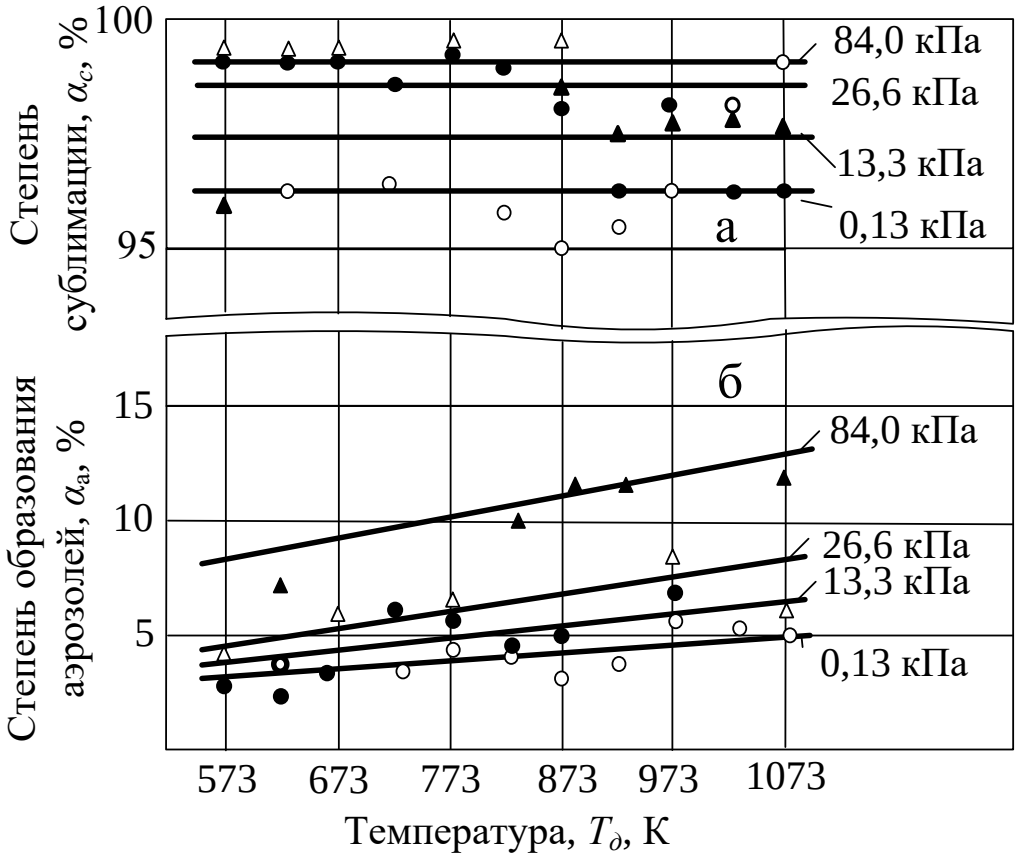


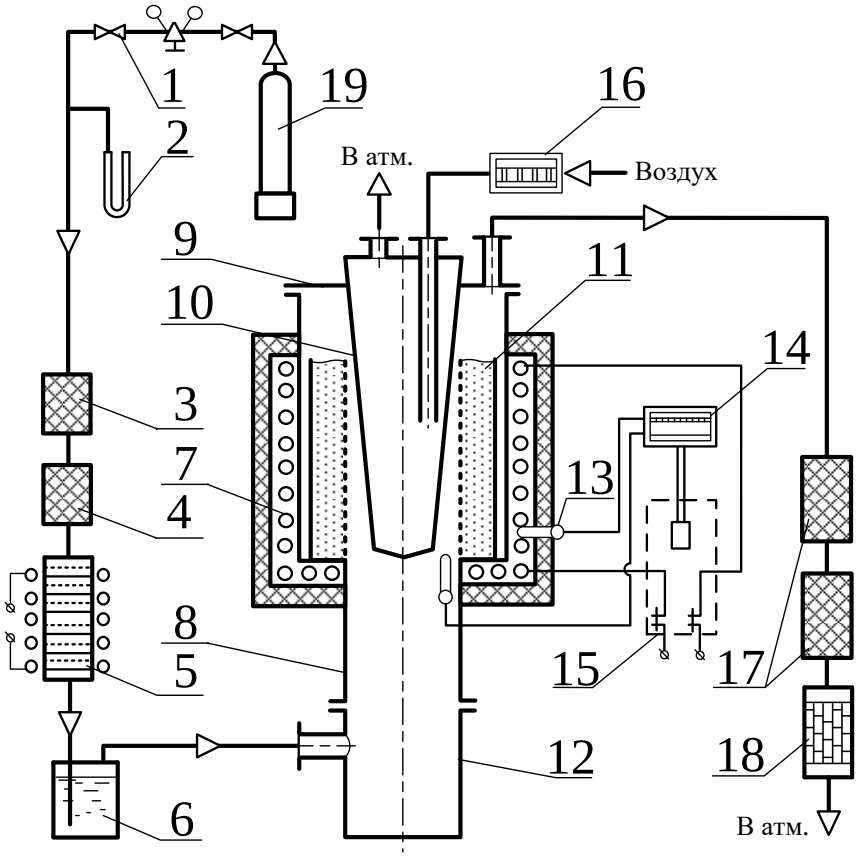
Рисунок 2.8 – Зависимости степеней сублимации (а) и образования аэрозолей (б) от температуры десублиматора при различном давлении

На основании проведённых экспериментов можно сделать вывод, что процесс объёмной десублимации можно проводить как при разрежении, так и при атмосферном давлении в среде инертных газов. Для промышленного использования более приемлемо второе, так как позволит упростить конструкцию аппарата за счёт отсутствия в ней узлов для откачивания газов и сохранения герметичности. Сам процесс объёмной десублимации можно контролировать и регулировать, изменяя температуры сублимации и десублимации, давление в аппарате и т.д. При этом концентрация примесей в десублимате уменьшается по сравнению с исходным ТФЦ. Например, при температуре сублимации $T_с$ = 1173, температуре десублиматора $T_д$ =773 К; давлении в сублиматоре 133 Па и продолжительности опыта 40 минут содержание железа составило $1{,}5\cdot10^{-1}$-$1{,}5\cdot10^{-3}$, кобальта – $4{,}4\cdot10^{-2}$-$1{,}5\cdot10^{-3}$, марганца – $5{,}9\cdot10^{-2}$-$5{,}1\cdot10^{-3}$ мас. %.

2.4 Объёмная десублимация тетрафторидов в потоке газа

2.4.1 Описание установки и методики проведения экспериментов

Исследование процесса объёмной десублимации паров тетрафторида циркония в потоке инертного газа (аргон или гелий) проводили на лабораторной установке, показанной на рисунке 2.9.



1 – вентиль тонкого регулирования; 2 – U-образный манометр; 3, 4 – склянки для осушки газа; 5 – склянка с медью; 6 – склянка Дрекселя; 7 – электропечь; 8 – сублимационный аппарат; 9 – крышка; 10 – десублиматор; 11 – кольцевая ёмкость; 12 – стакан; 13 – термопара; 14 – КСП-4; 15 – регулятор; 16 – прибор Мигунова; 17 – масляный фильтр; 18 – поглотитель; 19 – баллон с газом

Рисунок 2.9 – Схема лабораторной установки для исследования объёмной десублимации ТФЦ в потоке газа

Установка состояла из системы подготовки газа, сублимационного аппарата, системы регулирования процессом и системы газоочистки.

Методика эксперимента состояла в следующем. Тетрафторид циркония массой 30 г загружали в кольцевую ёмкость 11 и помещали в сублимационный аппарат 8, после чего аппарат устанавливали в печь 7, закрывали крышкой 9, заполняли инертным газом и проверяли на герметичность. Затем включали печь, и проводили эксперименты, в которых изменяли расход инертного газа, температуру и время сублимации. После окончания опыта отключали печь, прекращали подачу инертного газа, и аппарат после охлаждения вскрывали.

Проводили взвешивание десублимата и остатка ТФЦ, десублимат подвергали ситовому анализу, определяли эквивалентный диаметр частиц.

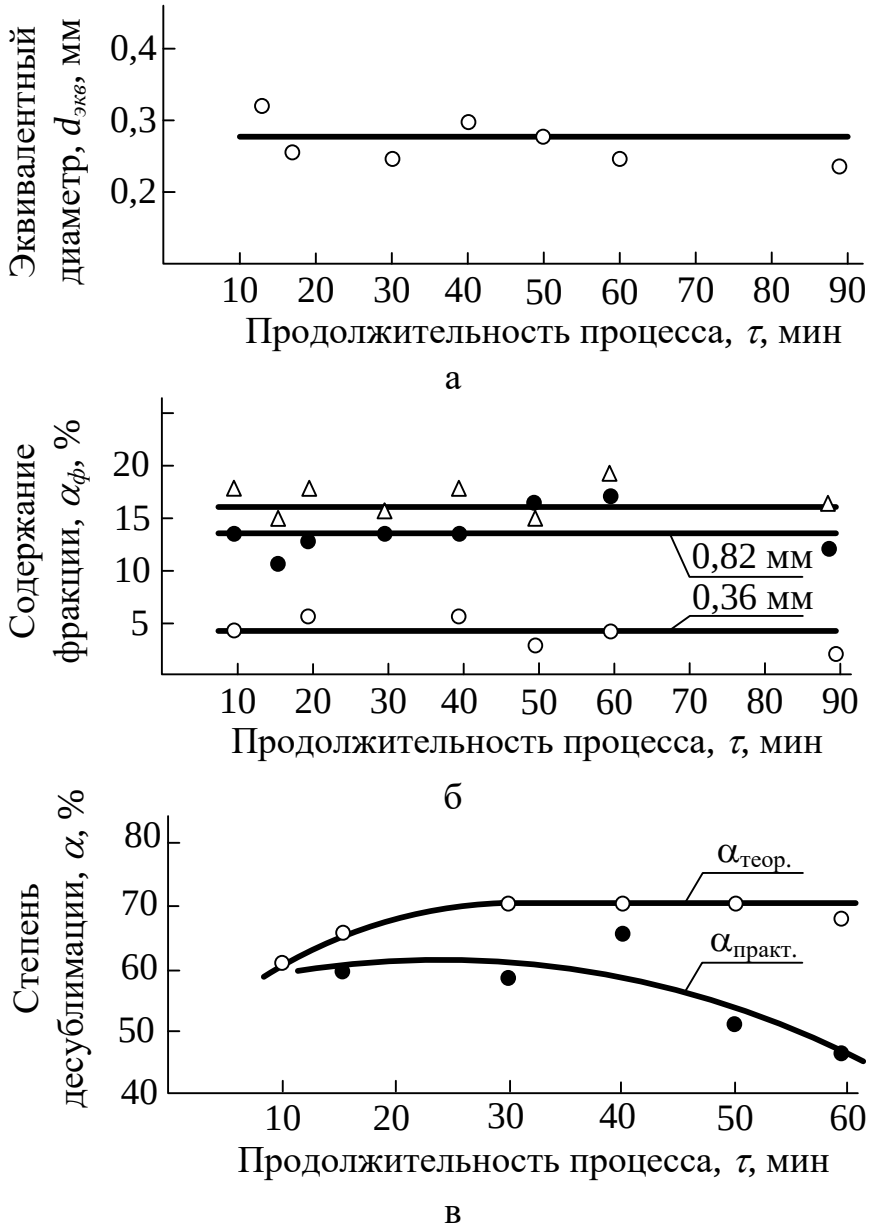
2.4.2 Результаты проведённых экспериментов и их обсуждение

Продолжительность процесса. Эксперименты по исследованию влияния продолжительности процесса на фракционный состав десублимата проводили по методике, изложенной выше. Постоянными параметрами были: температура сублимации – 1181 К, температура десублиматора – 1183 К, расход инертного газа – 0,75 л/час, исходная масса ТФЦ – 30 г.

В ходе экспериментов изменялась продолжительность процесса объёмной десублимации от 10 до 90 минут. Полученные значения величин степени сублимации эквивалентного диаметра частиц десублимата в зависимости от продолжительности процесса представлены в таблицах Б.3 и Б.4 и графически изображены на рисунке 2.10.

Анализ данных, приведённых в таблицах Б.3 и Б.4 и на рисунке 2.10, показывает, что величина эквивалентного диаметра частиц образующегося десублимата, при прочих равных условиях, практически не зависит от продолжительности процесса. Этот факт указывает на то, что размеры частиц образующегося десублимата при одной и той же температуре не изменяются, что объясняется постоянством концентрации тетрафторида циркония в парообразной фазе. Этот вывод подтверждает рисунок 2.10, б, из которого видно, что с увеличением продолжительности процесса при постоянной степени десублимации (рисунок 2.10, в), со-

отношение количества частиц определённого диаметра к общему количеству десублимата остаётся неизменным.



а – зависимость эквивалентного диаметра от продолжительности процесса;
б – зависимость фракционного состава от продолжительности процесса;
в – зависимости теоретической и практической степеней десублимации от продолжительности процесса

Рисунок 2.10 – Зависимости параметров объёмной десублимации от продолжительности процесса

Например, для частиц продукта с диаметром 0,82 мм это соотношение равно 14 %, 0,52 мм – 17 %, 0,36 мм – 4,5 %. Следовательно, при определённых задан-

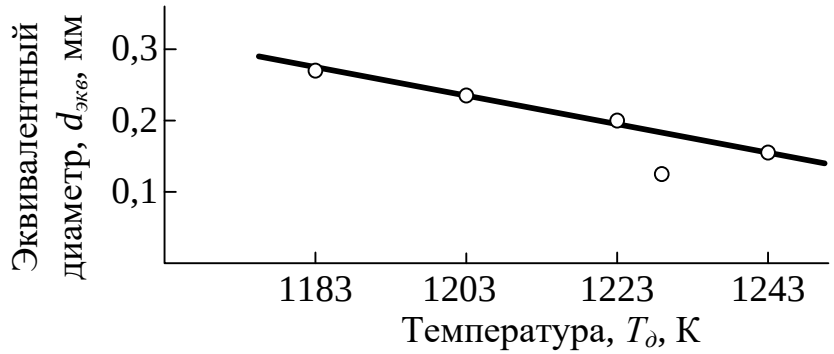
ных внешних условиях процесса, т.е. температурах сублимации и десублимации, давлении и времени, размеры частиц, получающихся при объёмной десублимации, и относительное их количество будут оставаться постоянными величинами для аппарата данных конструкции и размеров.

Температура десублиматора. В данной серии экспериментов исследовали влияние температуры десублиматора на фракционный состав десублимата. При этом температура сублимации составляла 1181 К, расход инертного газа – 0,75 л/час, длительность процесса – 40 минут, исходная масса ТФЦ – 30 г. В ходе экспериментов изменяли температуру десублиматора от 1183 до 1243 К.

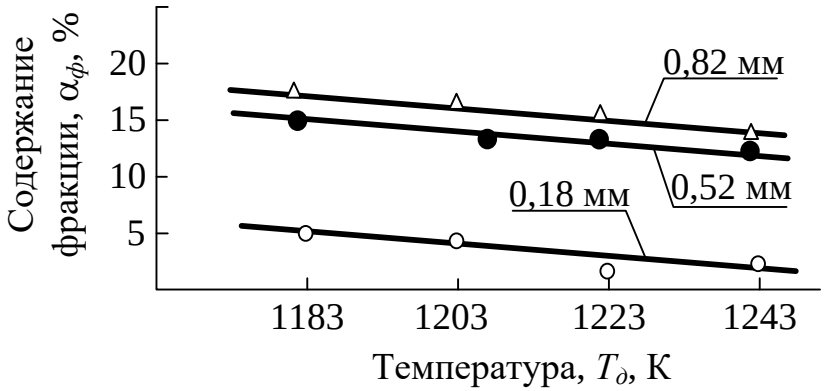
Результаты опытов представлены в таблице Б.5 и Б.6 и графически изображены на рисунке 2.11.

Анализ данных, приведённых в таблицах Б.5 и Б.6 и на рисунке 2.11, а, показывает, что с увеличением температуры десублиматора эквивалентный диаметр частиц десублимата ТФЦ уменьшается от 0,29 мм при $T_д$ = 1183 К до 0,21 мм при $T_д$ = 1243 К.

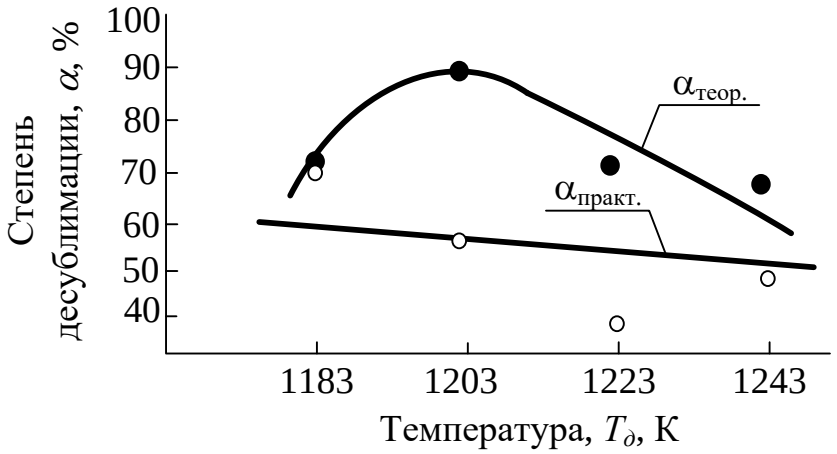
Объясняется это тем, что согласно уравнению (2.4), определяющего скорость гомогенного зародышеобразования, с увеличением температуры процесса увеличивается скорость гомогенного зародышеобразования, т.е. в единицу времени образуется большее число частиц. При неизменной массе исходного вещества и постоянной степени сублимации образующиеся частицы будут иметь меньший размер. Этим же можно объяснить закономерность, наблюдаемую на рисунке 2.11, б, из которой видно, что с увеличением температуры десублиматора происходит уменьшение содержания частиц определённого диаметра в общей массе десублимата. Так, при температуре десублиматора $T_д$ = 1183 К содержание частиц диаметром 0,82 мм было 17%, а при $T_д$ = 1243 К оно уменьшилось до 14,63 %. Степень же десублимации с увеличением температуры десублиматора также снижается с 72 % при $T_д$ = 1183 К до 50 % при $T_д$ = 1243 К. Это снижение, как и ранее, объясняется уносом из аппарата образующихся мелких частиц.



а



б



в

а – зависимость эквивалентного диаметра от температуры десублиматора;
б – зависимость фракционного состава от температуры десублиматора;
в – зависимости теоретической и практической степеней десублимации от температуры десублиматора

Рисунок 2.11 – Зависимости параметров объёмной десублимации от температуры десублиматора

Расход охлаждающего газа. Эксперименты по исследованию влияния расхода охлаждающего газа на фракционный состав десублимата проводили по ме-

тодике, изложенной выше. В качестве инертного газа использовали предварительно осушенный аргон. Скорость подачи газа в аппарате меняли от 0,11 мм/с (0,75 л/час) до 0,72 мм/с (5,1 л/час). Постоянными параметрами были: длительность процесса – 40 минут, температура сублимации – 1181 К, температура десублиматора – 1183 К, исходная масса ТФЦ – 30 г.

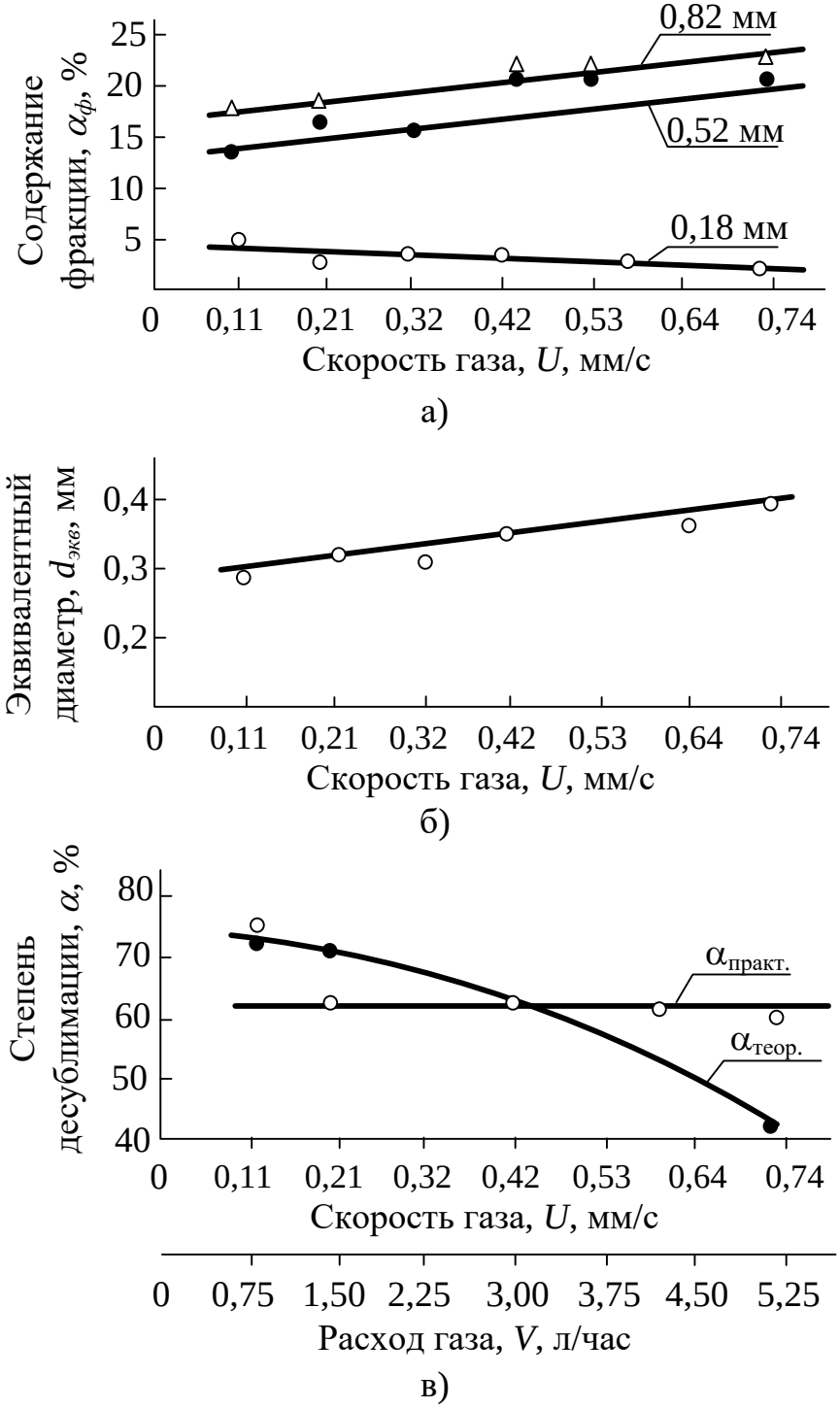
Результаты опытов представлены в таблице Б.7 и Б.8 и графически изображены на рисунке 2.12.

Анализ данных, приведённых в таблицах Б.7 и Б.8 и на рисунке 2.12, показывает, что эквивалентный диаметр частиц десублимата возрастает с увеличением скорости подачи газа (рисунок 2.12, а). Так, при скорости газа 0,11 мм/с эквивалентный диаметр частиц равен 0,29 мм, а при скорости подачи газа 0,72 мм/с – 0,4 мм. Из рисунка 2.12, б видно, что с увеличением скорости газа происходит и изменение фракционного состава десублимата в сторону увеличения доли частиц бóльшего диаметра. Например, состав фракции размером 0,82 мм и 0,52 мм составлял при скорости газа 0,11 м/с, соответственно, 17,7 и 14,2 %, а при скорости 0,72 м/с – 21,2 и 20,1 %, соответственно. Уменьшение количества мелкой фракции можно объяснить пылеуносом газом мелких частиц при большей скорости газового потока в аппарате. Этим же объясняется и снижение степени десублимации при увеличении скорости газа. В ходе экспериментов наблюдалось снижение концентрации примесей, как и в предыдущих опытах.

На основании результатов проведённых экспериментов можно сделать выводы:

- объёмную десублимацию фторидов возможно проводить в потоке инертного газа при атмосферном давлении. При этом получается порошкообразный продукт, гранулометрический состав которого можно регулировать. Частицы имеют округлую, слегка оплавленную форму, отличную от дендридной, которая получается при поверхностной десублимации;

- эквивалентный диаметр десублимирующихся в объёме частиц и их фракционный состав зависят от температуры десублиматора и скорости газа в аппарате;



а – зависимость эквивалентного диаметра от скорости газа;
б – зависимость фракционного состава от скорости газа;
в – зависимости теоретической и практической степеней десублимации от скорости газа

Рисунок 2.12 – Зависимости параметров объёмной десублимации от скорости, U, (расхода, V) газа в аппарате

- при увеличении температуры десублимации рост кристаллов фторидов замедляется, их эквивалентный диаметр уменьшается, уменьшается и доля крупных частиц во фракционном составе;

- увеличение скорости противотока инертного газа парам фторида приводит к росту эквивалентного диаметра частиц десублимата и повышению во фракционном составе доли крупных частиц.

Использование объёмной десублимации в потоке инертного газа вызывает интерес с точки зрения повышения эффективности этого процесса за счёт исключения съёма десублимата с охлаждаемой поверхности десублиматора, последующего дробления десублимата, классификации и организации непрерывного процесса. Данный процесс осуществляют путём подачи холодного инертного газа в объём, заполненный парáми фторида, создавая условия резкого охлаждения этих паров до температуры, при которой концентрация фторида становится выше критической и, тем самым, вызывая его десублимацию в объёме. Высокая производительность процесса объёмной десублимации достигается за счёт более интенсивного теплоотвода от парогазовой смеси при смешивании последней с холодным газом, чем в случае теплоотвода при лучеиспускании или конвективном теплообмене, характерных для вакуума.

Выводы

1 Для поверхностной десублимации тетрафторидов наиболее оптимальным способом съёма продукта с десублиматора является периодическое наложение вибрации на поверхность десублиматора. При этом величина амплитуды, a, наложенных колебаний находится в зависимости от толщины, h, слоя десублимата, описываемой уравнением $h = (0{,}075 \pm 0{,}006)/a$.

2 Объёмную десублимацию возможно использовать во фторидной технологии при сублимационной переработке фторидов как в вакууме, так и в потоке инертного газа. При этом можно получать при высокой степени сублимации зернистый продукт заданного гранулометрического состава.

3 Эквивалентный диаметр десублимирующихся в объёме частиц и их фракционный состав не зависят от продолжительности процесса, и соотношение количества частиц определённого диаметра к общему количеству десублимата остаётся неизменным. Так, для частиц продукта с диаметром 0,82 мм это соотношение равно 14 %, 0,52 мм – 17 %, 0,36 мм – 4,5 %.

4 Увеличение температуры десублимации замедляет рост кристаллов фторида ы объёме аппарата, их эквивалентный диаметр уменьшается, уменьшается и доля крупных частиц во фракционном составе. Например, эквивалентный диаметр частиц десублимата ТФЦ уменьшается от 0,29 мм при $T_д$ = 1183 К до 0,21 мм при $T_д$ = 1243 К.

5 Увеличение скорости тангенциально закрученного потока инертного с пара́ми фторида приводит к росту эквивалентного диаметра частиц десублимата и повышению во фракционном составе доли крупных частиц. Например, при скорости газа 0,11 мм/с эквивалентный диаметр частиц равен 0,29 мм, а при скорости газа 0,72 мм/с – 0,4 мм; состав фракции размером 0,82 мм и 0,52 мм составлял при скорости газа 0,11 м/с, соответственно, 17,7 и 14,2 %, а при скорости 0,72 м/с – 21,2 и 20,1 %, соответственно.

6 Частицы фторида, полученные при объёмной десублимации, имеют округлую, слегка оплавленную форму, отличную от дендридной, получающейся при поверхностной десублимации.

7 Процесс объёмной десублимации фторидов является прогнозируемым, возможны его математическое моделирование и расчёт.

3 Очистка тетрафторидов циркония и гафния от примесей

3.1 Обзор методов очистки тетрафторидов циркония и гафния

Тетрафториды циркония и гафния являются исходными материалами для получения металлических циркония и гафния методом кальциетермического восстановления. В сочетании с другими фторидами они используются в качестве основы фторидных оптических волокон (ZrF_4, NaF, BaF_2, AlF_3, LaF_3) и радиационностойких стёкол (HfF_4, CaF_2, SrF_2, BaF_2, AlF_3, YF_3, CeF_3). Во всех случаях к чистоте фторидов предъявляются определённые требования [99].

Разработка методов глубокой очистки исходных веществ с минимальным содержанием примесей является достаточно трудно решаемой задачей. Проведение очистки осложняется из-за высокой реакционной способности фторидов по отношению к конструкционным материалам, гигроскопичности, значительной склонности к пирогидролизу [100].

В мировой практике цирконий технической чистоты получают в виде губки методами магниетермии (процесс Кролля), восстанавливая магнием тетрахлорид циркония ($ZrCl_4$), и кальциетермии, восстанавливая кальцием тетрафторид циркония (ZrF_4). Содержание основных примесей в циркониевой губке технической чистоты (99,0-99,8 % Zr) составляет, % мас.: O $(5\text{-}30)\cdot10^{-2}$, C $\approx 5\cdot10^{-2}$, N $(1\text{-}10)\cdot10^{-3}$, Hf, Fe, Ni, Si $\approx 1\cdot10^{-2}$ каждого, Al, Cr, Cu, Ti, Co $\approx 1\cdot10^{-3}$ каждого.

Цирконий, как металл, находящийся в ряду напряжений правее водорода, нельзя получить электролизом из водных растворов. Поэтому для электролиза используют солевые расплавы. Анод графитовый, катод стальной. Лучшие результаты получены с электролитами, содержащими K_2ZrF_6 в расплаве NaCl или КС1. Электролиз проводят из состава: 20% K_2ZrF_6 + 80% NaCl или 25-30% K_2ZrF_6 + (70-75) % KCl. Второй электролит имеет преимущества: напряжение разложения КС1 выше, чем NaCl, анодный эффект наступает при более высоких плотностях тока, температура плавления ниже, чем электролита с NaCl, что позволяет проводить электролиз при 750-800 ^{0}C

Накопление фторидов происходит медленно, так как значительное количество фторида увлекается из ванны с катодным осадком. Процесс ведут при катодной плотности тока 350-450 А/дм^2. Катодный осадок содержит около 30% порошка циркония с размерами частиц 50-200 мкм. В процессе электролиза наблюдается существенная очистка циркония от гафния, так как потенциал выделения гафния ниже, чем циркония. Таким же образом получают металлический гафний.

Промышленное получение металлического гафния основано на методах металлотермического восстановления его химических соединений или прямого электролиза в хлоридно-фторидных расплавах, где в качестве расходуемого компонента используется четыреххлористый гафний. Металл, полученный этими методами, содержит значительное количество примесей внедрения, а также все металлические примеси, содержащиеся в исходном гафниевом сырье.

Цирконий, полученный кальциетермическим восстановлением, после рафинирования должен иметь содержание примесей не хуже, чем у металла, полученного другими способами восстановления – электролитическим, магниетермическим, йодидным [253]. Основным методом рафинирования чернового кальциетермического металла является электронно-лучевая плавка, которая позволяет получать ядерно-чистые металлы и сплавы для атомной техники. Известно, что примеси внедрения (кислород, азот, углерод) сильно влияют на механические и коррозионные свойства, поэтому уделяется большое внимание вопросам рафинирования циркония с целью получения высокочистого металла [101].

Удаление примесей из металлических слитков гафния, полученных кальциетермическим восстановлением тетрафторида гафния в основном производят следующими методами [102-104]:

- перегонка в вакууме, основана на различии летучести металла и имеющихся в нем примесей;

- термическое разложение летучих соединений металлов, в основе которого лежат химические реакции, где металл с тем или иным реагентом образует газообразные продукты, разлагающиеся затем с выделением высокочистого металла. Различают карбонильный и йодидный методы;

- зонная плавка, основана на различном содержании примесей в твёрдом и расплавленном металле;

- электрохимический метод очистки (рафинирование металлов). [105].

В щёлочно-экстракционно-фторидной технологии производства реакторных циркония и гафния также одним из недостаточно отработанных этапов является очистка их тетрафторидов от примесей перед кальциетермическим восстановлением.

Имеется достаточно большое количество работ [106], в которых доказывается, что сублимация является рафинировочной операцией и что методом сублимации тетрафториды циркония и гафния можно очистить от примесных элементов, и в первую очередь, от кислорода.

Сублимация тетрафторида циркония является наиболее эффективным методом снижения содержания металлических примесей и кислорода в тетрафториде циркония. При получении ТФЦ методом гидрофторирования на сублимацию поступает ТФЦ после дегидратации моногидрата тетрафторида циркония, который содержит определенное количество адсорбированных газов – азота, водорода, оксида углерода, а также воды и фтороводорода. В процессе вакуумирования и нагрева исходного продукта при сублимации происходит интенсивное газовыделение вышеперечисленных компонентов из ТФЦ. Однако и в этом случае трудноудаляемой примесью является примесь железа, содержание которого не меняется и остается на одном уровне после трёхкратной сублимации, что можно объяснить загрязняющим действием аппаратуры [107].

Сублимационная очистка обеспечивает получение компактного, плотного, достаточно устойчивого к гидролизу продукта (десублимата) и гарантирует необходимую степень очистки от ряда примесей, особенно от кислорода. Вместе с тем процесс сублимационной очистки ТФЦ и ТФГ имеет ряд недостатков. К ним относятся [44, 76, 106]:

- недостаточная эффективность очистки от некоторых элементов, особенно, алюминия и газовых примесей;

- низкая скорость процесса и, как следствие, ограниченная производительность сублимационных аппаратов.

Источниками примесей в конечном продукте могут быть исходное сырьё, недостаточная эффективность удаления примесей на этапе сублимационной очистки, а также продукты коррозии материалов самих сублимационных аппаратов.

Проблему очистки тетрафторида циркония и гафния от примесей и продуктов коррозии оборудования можно решить комплексом мероприятий:

- подбором более коррозионно-стойких материалов при проектировании и изготовлении сублиматоров;

- улучшением качества исходного тетрафторида циркония;

- усовершенствованием процесса сублимации.

Целью проведённых исследований являлась разработка нового способа увеличения эффективности сублимационной очистки тетрафторида циркония и её скорости путём усовершенствования процесса сублимации.

3.2 Очистка ТФЦ от примесей с использованием стружки металлического циркония

3.2.1 Термодинамика процесса

Цирконий, как достаточно активный металл, может вступать в химическое взаимодействие с фторидами примесных металлов с образованием менее летучих форм, которые при условиях сублимации ТФЦ остаются в остатке. В качестве примера можно привести уравнения процессов [106] и энергии Гиббса для них, рассчитанные с использованием данных по высокотемпературным составляющим энтальпии и энтропии [108, 109], представленные в таблице 3.1.

Анализ данных, приведённых в таблице 3.1, показывает, что при температуре сублимации ТФЦ (1000-1200) К примеси алюминия, хрома, никеля, железа и

кремния в виде фторидов будут восстанавливаться цирконием до металлического состояния, которые не сублимируются при условиях опыта, поэтому будет про-

Таблица 3.1 – Значения энергии Гиббса для реакций металлического циркония с некоторыми фторидами

Уравнение реакции	Температура, К	Энергия Гиббса, ΔG_T^0, кДж/моль
$Zr_{(т)} + \frac{4}{3}AlF_{3(г)} = \frac{4}{3}Al_{(т,\,ж)} + ZrF_{4(г)}$	298-1400	(–43,8)-(–3,4)
$Zr_{(т)} + 2CrF_{2(г)} = 2Cr_{(т)} + ZrF_{4(г)}$	298-1600	(–783,2)-(–521,9)
$Zr_{(т)} + 2NiF_{2(г)} = 2Ni_{(т)} + ZrF_{4(г)}$	298-1600	(–961,9)-(–722,8)
$Zr_{(т)} + \frac{4}{3}FeF_{3(г)} = \frac{4}{3}Fe_{(т)} + ZrF_{4(г)}$	298-1600	(–654,1)-(–555,2)
$Zr_{(т)} + 4FeF_{3(г)} = 4FeF_{2(т)} + ZrF_{4(г)}$	298-1600	(–1164)-(–653,0)
$Zr_{(т)} + 2FeF_{2(г)} = 2Fe_{(т)} + ZrF_{4(г)}$	298-1600	(–921,3)-(–658,3)
$Zr_{(т)} + SiF_{4(г)} = Si_{(т)} + ZrF_{4(г)}$	298-1600	(–63,7)-(–87,8)

исходить очистка десублимата от этих примесей. Примеси могут также взаимодействовать с металлическим цирконием с образованием труднолетучих интерметаллических соединений, а в случае кремния – силицидов [110].

Цирконий, являясь хорошим геттером, взаимодействует с газами и парами, содержащими кислород и фтороводород с образованием нелетучих в данных условиях соединений [110]. В таблице 3.2 приведены возможные реакции взаимодействия циркония с газообразными примесями и значения энергии Гиббса для этих реакций.

Анализ данных, приведённых в таблице 3.2, показывает, что металлическая циркониевая стружка в условиях сублимации ТФЦ реагирует с перечисленными газообразными примесями с образованием нелетучих соединений ZrO_2, ZrC, а также ZrF_4, т.е. на стружке циркония должны фиксироваться кислород и пары во-

ды, а также фтороводород, сорбированные на поверхности исходного ТФЦ или попадающие в десублиматор через неплотности [237-239].

Таблица 3.2 – Значения энергии Гиббса для реакций металлического циркония с газами и парами, содержащими кислород и фтор

Уравнение реакции	Температура, К	Энергия Гиббса, ΔG_T^0, кДж/моль Zr
$Zr + O_2 = ZrO_2$	298-1600	(–1042,5)-(–799,5)
$Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2$	298-1600	(–585,3)-(–481,6)
$2Zr + CO_2 = ZrC + ZrO_2$	298-1600	(–420,3)-(–291,9)
$Zr + HF = ZrF_4 + 2H_2$	298-1600	(–708,3)-(–348,2)

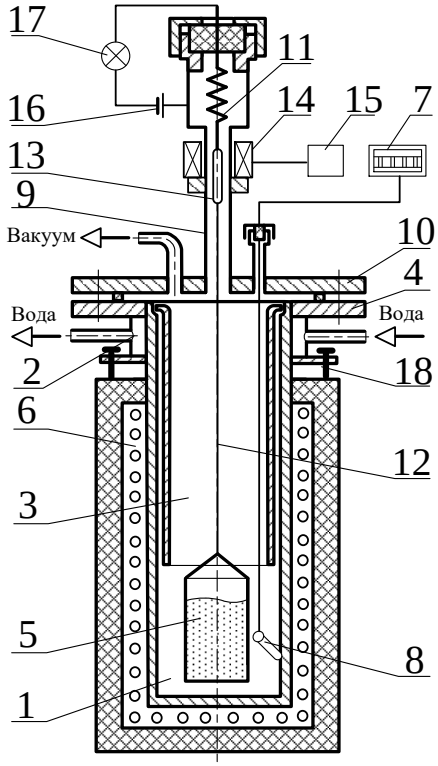
С целью подтверждения изложенных предположений были проведены экспериментальные исследования.

3.2.2 Описание установки и методики проведения экспериментов

Исследования проводили на установке непрерывного взвешивания, схема которой показана на рисунке 3.1. Установка состоит из сублиматора, электропечи, прибора контроля температуры, системы измерения массы образца и вакуумной системы. Сублиматор включает корпус 1, изготовленный из стали 12Х18Н10Т, снабжённый рубашкой 2 для охлаждения водой конденсатора, прокладки 4 и крышки 10, и никелевый тигель, в который засыпали исходную шихту. Сублиматор нагревали в шахтной электропечи сопротивления 6 марки СШОЛ-1.1,6/12-М3-У 4.2, снабжённой регулятором температуры. Температуру стенки сублиматора контролировали прибором 7 (потенциометр КСП-4) с хромель-алюмелевой термопарой 8.

Система измерения массы образца состояла из диамагнитной трубки 9, приваренной к крышке 10 сублиматора, стальной спиральной пружины 11, к которой

на никелевой проволоке 12 через стержень 13 подвешен тигель 5. Вертикальное перемещение стержня 13 фиксирует дифференциально-трансформаторный датчик 14, подключенный к вторичному прибору 15 типа ДСР-1-08.



1 – корпус сублиматора; 2 – рубашка; 3 – десублиматор; 4 – прокладка; 5 – тигель; 6 – электрическая печь; 7 – потенциометр; 8 – термопара; 9 – диамагнитная трубка; 10 – крышка; 11 – спиральная пружина; 12 – проволока; 13 – ферромагнитный стержень; 14 – дифференциально-трансформаторный датчик; 15 – прибор ДСР-1-08; 16 – источник питания; 17 – электролампа; 18 – регулировочные винты

Рисунок 3.1 – Установка для исследования сублимации ТФЦ из шихты со стружкой металлического циркония

Вакуумная система описана в п.1.2.1.2 и изображена на рисунке 1.2.

Эксперименты проводили по следующей методике. В корпус сублиматора устанавливали никелевый тигель с шихтой, состоящей из исходного ТФЦ и стружки металлического циркония с размерами 0,5×4×12 мм. ТФЦ смешивали в определённой пропорции со стружкой и полученную шихту помещали в тигель сублиматора. Эксперименты проводили при остаточном давлении (210-230) Па и температуре внутренней стенки корпуса сублиматора (1072±5) К. Исходная масса

ТФЦ в каждом опыте составляла 50 г. Массу остатка в тигле определяли с помощью предварительно снятого градуировочного графика.

3.2.3 Результаты проведённых исследований и их обсуждение

3.2.3.1 Влияние содержания металлической стружки циркония на очистку ТФЦ от примесей

Результаты экспериментов по исследованию влияния содержания металлической стружки циркония на очистку ТФЦ от примесей приведены в таблице Г.1 и графически представлены на рисунке 3.2.

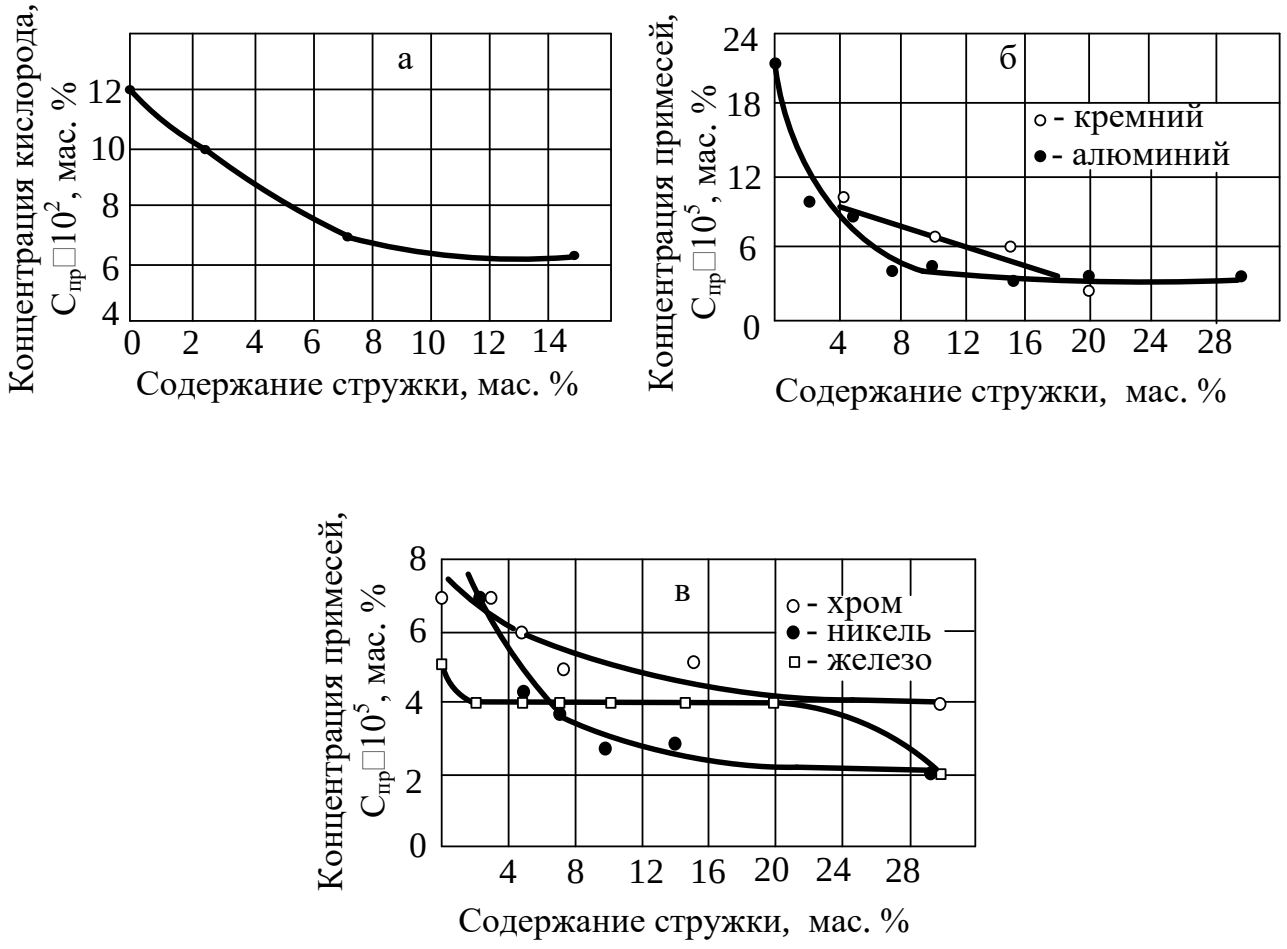


Рисунок 3.2 – Зависимости концентраций кислорода (а), кремния и алюминия (б), хрома, никеля и железа (в) в десублимате ТФЦ от содержания стружки в шихте

Анализ данных, приведённых на рисунке 3.2, показывает, что с увеличением содержания стружки в исходной шихте концентрации всех перечисленных примесей в десублимате уменьшаются. Причём, при содержании стружки в шихте (10-12) % происходит их резкое снижение. Затем их содержания в десублимате уменьшаются незначительно. Максимальное снижение концентрации примесей составило: алюминия – в 7 раз, никеля – более чем в 3,5 раза, кислорода – в 1,9 раза, хрома – в 1,8 раза, железа – в 2,5 раза, кремния – более чем в 2,2 раза .

На способ очистки циркония от примесей в присутствии металлического циркония автором получен патент РФ [111].

Кроме очистки от примесей добавка металлического циркония в мелкозернистый ТФЦ, на наш взгляд, способствует увеличению как скорости нагрева ТФЦ, так и доли вещества, одновременно вовлечённого в процесс сублимации за счёт высокой теплопроводности металлического циркония. Последнее способствует более интенсивной передаче тепла в объём слоя сублимирующегося фторида. В качестве добавки возможно использование стружки, гарнисажа, обрезков и других измельчённых металлических циркониевых отходов [243, 245, 246].

Для определения влияния содержания циркониевой стружки в сублимируемом ТФЦ на его сублимацию провели две серии опытов. Первую серию проводили при постоянной начальной массе ТФЦ (300 г) и продолжительности процесса сублимации (τ_c = 90 мин.), а вторую – при постоянной массе шихты (200 г), продолжительности процесса сублимации (τ_c = 30 мин.), и переменном количестве стружки циркония. В качестве скорости сублимации принимали степень сублимации за одинаковые промежутки времени. Результаты экспериментов показаны графически на рисунке 3.3.

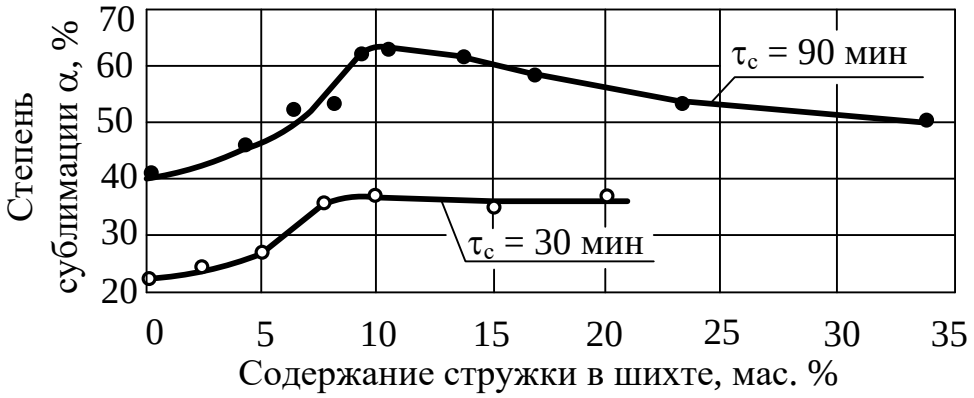


Рисунок 3.3 – Зависимость степени сублимации ТФЦ от содержания стружки в шихте при различной продолжительности процесса сублимации

Анализ графиков, приведённых на рисунке 3.3, показывает, что увеличение степени сублимации и, соответственно, выхода десублимата в обеих сериях экспериментов наблюдается при увеличении начального содержания стружки в шихте до (8-10) %. Так, при продолжительности опытов 30 и 90 мин, максимальная степень сублимации ТФЦ составила 38,1 и 64,7 %, соответственно. Дальнейшее увеличение содержания стружки в шихте скорость сублимации, и соответственно, степень его сублимации не увеличивает, а при содержании более 15 % даже уменьшает.

Положительное влияние стружки в этом случае можно объяснить увеличением теплопроводности шихты за счёт развитой поверхности нагретой стружки и интенсификацией теплопередачи к объёму слоя тетрафторида циркония за счёт высокой теплопроводности добавленной к ТФЦ стружки металлического циркония. Так, коэффициент теплопроводности металлического циркония равен 21,4 Вт/(м·К) [112], что в 82 раза превышает эту величину для зернистого слоя материала тетрафторида циркония (0,26 Вт/(м·К)) [113].

Существенные положительные результаты исследований сублимационной очистки тетрафторида циркония в присутствии стружки металлического циркония позволили рекомендовать этот способ к промышленному использованию [114].

Выводы

1 Промышленное использование безводной технологии получения тетрафторида циркония реакторной чистоты возможно при организации высокоэффективного процесса очистки тетрафторида циркония от примесей.

2 Предложенный способ сублимационной очистки тетрафторида циркония от примесей (кислорода, кремния, алюминия, хрома, никеля и железа) из смеси с металлическим цирконием, обеспечивается оптимальным содержанием металла в исходной шихте 8-10 %. При этом уменьшается концентрация примесей в десублимате: для алюминия – в 7 раз, никеля – более чем в 3,5 раза, кислорода – в 1,9 раза, хрома – в 1,8 раза, железа – в 2,5 раза, кремния – более чем в 2,2 раза.

3 Добавление металлической стружки увеличивает скорость нагрева ТФЦ, и, следовательно, скорость его сублимации, за счёт интенсификации процесса передачи тепловой энергии в объём слоя и расширения зоны сублимации. Так, при продолжительности сублимации 90 мин степень сублимации ТФЦ без металлической стружки составила 38,1 %, а при содержании стружки 10 % – 64,7 %.

5 Способ проверен в промышленных условиях и защищён патентом РФ №2512726.

4 Разделение тетрафторидов циркония и гафния

4.1 Обзор методов разделения тетрафторидов циркония и гафния

Разработка эффективных промышленных методов получения циркония, свободного от гафния, является актуальной задачей. В Российской Федерации и за рубежом весьма активно проводятся научно-исследовательские работы в этом направлении. Необходимость очистки циркония от гафния обусловлена тем, что последний увеличивает поглощение тепловых нейтронов, т.к. гафний имеет сечение поглощения тепловых нейтронов 115 барн, против 0,18 у циркония [115]. «Глубокая» очистка циркония от гафния от концентрации 0,05 % до концентрации 0,001 % позволяет, согласно работе [116], увеличить глубину выгорания топлива, соответственно, на 4,0 %. Получаемый при разделении концентрат гафния также является ценным продуктом, который находит применение в промышленности.

Цирконий и гафний настолько близки друг к другу в химическом отношении, что в течение ста лет после открытия циркония гафний не был в нём обнаружен, хотя и содержался во всех образцах циркония.

Разделить гафний и цирконий химическими методами чрезвычайно трудно. Все технологические способы и приёмы разделения циркония и гафния являются труднодоступными, многоступенчатыми и достаточно энергоёмкими.

Для разделения циркония и гафния предложено и испытано большое количество методов. Было опубликовано несколько обзоров, посвящённых вопросам разделения циркония и гафния [117-120].

Существующие методы разделения циркония от гафния делят на следующие группы [121]:

- гидрометаллургические;

- безводные (сухие) методы.

Разделение циркония и гафния на гидрометаллургических стадиях производства осуществляют наиболее часто тремя методами: метилизобутилкетоновый

процесс, экстракционная дистилляция и дробная кристаллизация солей циркония и гафния [122]. Гидрометаллургические методы разделения связаны с использованием водных растворов соединений циркония и гафния и в данной работе не рассматриваются.

Безводные методы разделения более перспективные, т.к. не требуют громоздкого емкостного оборудования, резко снижают или не имеют совсем жидкие технологические отходы.

Безводные методы можно разделить на две подгруппы. Первая – это методы, основанные на различиях летучести этих соединений: тонкослойная сублимация при атмосферном давлении, экстрактивная дистилляция из расплавов солей, фракционная ректификация при высоком давлении. Вторая – это химические методы разделения галогенидов: избирательное восстановление, окислительно-восстановительный фторидный обмен, избирательное разложение солей, избирательное окисление хлоридов.

Патентный поиск, проведённый по описаниям авторских свидетельств СССР, патентов РФ и зарубежных стран за период с 1924 года до 2016 год, показал, что существующие методы разделения циркония гафния можно расставить в следующей последовательности:

- экстрактивная дистилляция из расплава солей (57 % от общего количества найденных патентов);

- избирательное восстановление (28 %);

-тонкослойная сублимация (6 %);

- фракционная ректификация и избирательное дехлорирование (по 3 %);

- окислительно-восстановительный фторидный обмен, хлоридно-оксидный обмен, избирательное разложение солей и хлоридов (по 1 %).

Анализ патентных исследований показал:

- большинство безводных методов исследовано только в лабораторных условиях, что затрудняет оценку перспективности их использования в промышленности;

- наиболее эффективным и экономически выгодным из описанных способов разделения можно считать избирательное восстановление [123] и избирательное дехлорирование [124, 125];

- описания методов очистки циркония от гафния в виде фторидов практически не встречаются;

- из всех летучих соединений циркония и гафния наибольший интерес для разделения этих элементов представляют их высшие галогениды.

Одним из способов очистки циркония от гафния является перевод одного из отделяемых компонентов в более или менее летучую форму. Этот перевод сводится, по существу, к методу разделения, основанному на химическом обмене. Наибольший успех достигнут в селективном восстановлении хлоридов [126-128].

В его основе лежат реакции химического обмена и процесс испарения. Суммарный процесс можно выразить уравнением:

$$ZrCl_{4(г)} + ZrCl_{3(т)} + 2HfCl_{4(ж)} \leftrightarrow HfCl_{4(г)} + HfCl_{3(т)} + 2ZrCl_{4(ж)}. \qquad (4.1)$$

Однако для протекания этой реакции имеются неблагоприятные условия с точки зрения кинетики. Образование большого количества твёрдого трихлорида циркония препятствует быстрому прохождению этой реакции с высоким коэффициентом разделения [129].

Из других реакций химического обмена были предложены и исследованы, только с меньшим успехом, реакция селективного восстановления [130], описываемая уравнением:

$$ZrCl_4 + HfO_2 \leftrightarrow HfCl_4 + ZrO_2 \qquad (4.2)$$

и реакция галоидного обмена [131]:

$$ZrCl_4 + HfJ_4 \leftrightarrow ZrJ_4 + HfCl_4. \qquad (4.3)$$

Не прекращаются попытки поиска эффективных методов разделения циркония и гафния, используя в качестве восстановителей алюминий, магний, цинк, ртуть, фосфор, висмут и др. Так, в работах [132, 133] сообщается о возможности разделения циркония и гафния с использованием различия в восстанавливаемости их тетрахлоридом циркония и алюминием.

На возможность частичного разделения тетрафторидов циркония и гафния их возгонкой было указано ещё в 1953 году [134]. Авторами изобретения [135] предложен способ многократной сублимации в вакууме с одновременной конденсацией пара. В этом процессе гафний имеет тенденцию концентрироваться в твёрдом остатке, а десублимат обогащается цирконием. Для получения ТФЦ реакторной чистоты требуется не менее 11 ступеней сублимации, что в реальных условиях вызывает большие технологические трудности. К некоторому увеличению эффективности разделения приводит добавка к исходному ТФЦ перед его сублимацией фторидов железа, никеля и кобальта [136]. Добавление к исходному тетрафториду на каждой ступени разделения 5 % мас. дифторида никеля обеспечивает снижение конфентрации гафния с 1,5 до 0,05 % мас. за 8 ступеней. При использовании фторида кальция (3 % мас.) за 6 ступеней возгонки удалось снизить концентрацию гафния в тетрафториде с 0,73 до 0,025 % мас. [69].

На основании вышеизложенного следует:

- промышленное использование фторидной технологии циркония реакторной чистоты возможно реализовать в том случае, если удастся найти приемлемый для промышленного использования способ очистки этого фторида от гафния;

- вакуумной сублимацией тетрафторида циркония, даже с различными добавками, невозможно за приемлемое число ступеней получить цирконий, соответствующий техническим условиям по содержанию гафния;

- во всех работах по очистке циркония от примесей, в том числе от гафния, исследования проводились на лабораторных установках периодического действия при различном разрежении;

- для эффективного промышленного использования метода сублимационной очистки циркония от примесей, в том числе гафния, необходима организация непрерывного процесса при атмосферном давлении.

4.2 Разделение тетрафторидов циркония и гафния из расплава с фторидом калия

4.2.1 Принципы выбора активной насадки

Очистку тетрафторида циркония от тетрафторида гафния можно осуществлять как многократной вакуумной сублимацией тетрафторидов, так и сублимацией тетрафторидов в присутствии активных добавок (фторидов железа, никеля, кобальта, кальция и других). В первом случае для очистки циркония от гафния до ядерной чистоты (содержание гафния не более 0,03 %) требуется проведение 10-12 циклов сублимации, во втором – до 8 циклов. Применение указанных активных добавок увеличивает коэффициент разделения циркония от гафния и сокращает число циклов сублимации, однако их количество остаётся достаточно большим для использования в промышленных масштабах [137]. Кроме того есть трудности, связанные с регенерацией этих активных добавок (сорбентов) после их использования, поэтому работы по поиску оптимальных по составу и свойствам активных добавок остаются актуальными.

При выборе активных добавок (сорбентов) следует придерживаться следующих правил [138]:

1) они должны увеличивать разность относительных летучестей тетрафторидов циркония и гафния;

2) сорбенты должны быть менее летучими, чем разделяемые компоненты, безопасными в обращении, доступными и иметь низкую стоимость;

3) сорбенты не должны корродировать аппаратуру и разлагаться при температурах разделения.

Вместе с тем диаграммы плавкости бинарных систем тетрафторид циркония (гафния)-фторид щелочного металла имеют сравнительно большой концентрационный интервал жидкого и двухфазного состояния: при температуре 970 К он составляет около 70 % мас. [139]. Это свойство указанных систем обусловливает возможность организации непрерывного жидкофазного процесса перегонки в ко-

лоннах с целью разделения тетрафторидов циркония и гафния. Практическое применение в этом процессе могут найти только фториды натрия и калия, так как соединения рубидия и цезия дефицитны, а литий имеет высокое сечение захвата тепловых нейтронов (67-71 барн [140]).

Нами был выбран фторид калия, так как это соединение выделяется своими преимуществами. Во-первых, присутствуя в смеси разделяемых тетрафторидов циркония и гафния в виде фтороциркоината и фторогафната калия, он способствует очистке циркония от гафния [141]. Во-вторых, являясь отходом при получении металлического циркония электролизом фтороциркоината калия, фторид калия доступен, а по токсичности и коррозионному воздействию на оборудование он не превышает тетрафториды циркония и гафния. Фторид калия не разлагается при температурах до 1273 К и при этом имеет низкую упругость паров.

Для расчёта процессов, проводимых в колоннах, необходимы данные по равновесным коэффициентам разделения, которых нет в литературе. Кроме того, для подтверждения возможности разделения тетрафторидов циркония и гафния в условиях перегонки в колонне был проведён ряд экспериментов на лабораторных установках.

4.2.2 Расчёт коэффициента разделения фторидов циркония и гафния в присутствии фторида калия

При сублимации веществ, имеющих различные температуры возгонки, коэффициент разделения, K (или относительная летучесть), выражается как отношение упругостей паров над чистыми компонентами [142]:

$$K = \frac{P_1^0}{P_2^0}, \tag{4.4}$$

где P_1^0, P_2^0 – упругости паров тетрафторидов циркония и гафния, соответственно.

Для реальной бинарной системы, путём введения коэффициентов активности, получим

$$K = \frac{P_1^0 \cdot \gamma_1^0}{P_2^0 \cdot \gamma_2^0}, \tag{4.5}$$

где γ_1^0, γ_2^0 – коэффициенты активности тетрафторидов циркония и гафния, соответственно.

Для разбавленных растворов с содержанием гафния в цирконии менее 3 мас. % [143], коэффициент активности микрокомпонента (HfF_4), γ_2^0, можно принять равным 1 (неограниченно смешивающихся между собой). При этом относительная летучесть K не зависит от степени разбавления и её можно определить по формуле:

$$K = \frac{P_1^0 \cdot \gamma_1^0}{P_2^0}, \tag{4.6}$$

где K – относительная летучесть для бесконечно разбавленных растворов.

При введении в систему активной добавки значение относительной летучести изменится. Зависимость между коэффициентом разделения в присутствии активной добавки, K_p, и коэффициентом разделения бинарной смеси выражается формулой [144]:

$$\frac{K_p}{K} = \frac{\gamma_{1a} \cdot \gamma_2^0}{\gamma_1^0 \cdot \gamma_{2a}}, \tag{4.7}$$

где γ_{1a}, γ_{2a} – коэффициенты активности тетрафторидов циркония и гафния в присутствии активной добавки.

Подставляя это выражение в формулу (4.5), получим

$$K_P = \frac{P_1^0 \cdot \gamma_{1a}}{P_2^0 \cdot \gamma_{2a}}. \tag{4.8}$$

Для расчёта коэффициента разделения K_p тетрафторидов циркония и гафния в присутствии фторида калия, когда содержание фторида гафния более 3 мас. %, следует использовать формулу (4.8). В том же случае, когда содержание фторида гафния менее 3 мас. %, что соответствует смеси ТФЦ и ТФГ, полученной путём фторирования природных концентратов (циркона и бадделеита), формулу (4.8) можно преобразовать к следующему виду

$$K_P = \frac{P_1^0 \cdot \gamma_{1a}}{P_2^0}, \qquad (4.9)$$

т.е. коэффициент активности фторида гафния (γ_{2a}) можно принять равным 1.

Упругости паров тетрафторидов циркония и гафния можно рассчитать по уравнениям [72, 145]:

$$\lg P_1^0 = -\frac{11597}{T} + 14{,}825, \qquad (4.10)$$

$$\lg P_2^0 = -\frac{11895}{T} + 14{,}435, \qquad (4.11)$$

где P выражено в Па.

Уравнение (4.10) применимо при температурах 889-1177 К, а уравнение (4.11) – при 924-1229 К, т.е. соответствуют температурному интервалу сублимационной очистки ТФЦ от ТФГ (973-1123 К).

В литературе нет сведений о значениях коэффициента активности тетрафторидов циркония и гафния в бинарной и в тройной смеси с фторидом калия, поэтому используем формулу Мюллера [146], которая позволяет приближённо рассчитать активность ТФЦ в присутствии фторида калия по имеющимся диаграммам систем $KF\text{-}ZrF_4$ и $KF\text{-}HfF_4$

$$\lg a = \Delta H \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \Delta C_p \cdot \left[2{,}3 \cdot \lg\left(\frac{T_0}{T}\right) - \frac{T_0 - T}{T}\right], \qquad (4.12)$$

где a – активность кристаллизующегося компонента;

T_0, T – температуры кристаллизации (плавления) чистого компонента и смеси, соответственно, К;

ΔH – теплота плавления чистого компонента, Дж/моль;

ΔC_p – разность теплоёмкостей чистого компонента в твёрдом и жидком состоянии, Дж/(моль·К).

Перерасчёт активности с температуры кристаллизации T до любой температуры T_1 можно проводить по формуле [147]:

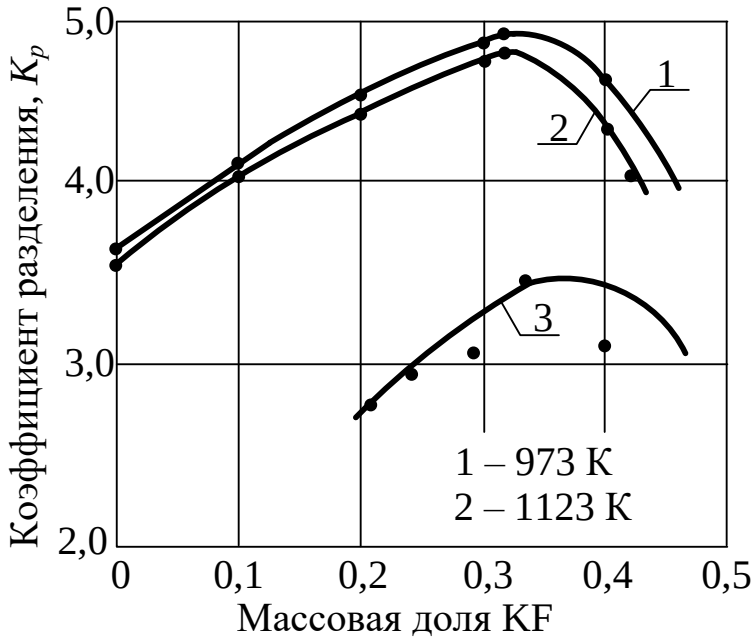
$$\lg a_{T_1} = \frac{T}{T_1} \cdot \lg a + \frac{T_1 - T}{T} \cdot \lg x, \qquad (4.13)$$

где x – мольная доля компонента в расплаве.

Результаты расчёта коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния в смеси с KF, проведённые по формулам (4.8-4.13) представлены в таблице 4.1, а для температур 973 и 1073 К, графически представлены на рисунке 4.1 (кривые 1 и 2).

Таблица 4.1 – Термодинамические характеристики разделения смеси тетрафторидов циркония и гафния в присутствии фторида калия

Температура, К	Упругость пара, Па		Содержание фторида калия, доли		Активность, a, тетрафторида в смеси с KF		Коэффициент активности, γ		Коэффициент разделения, $K_р$
	ТФЦ	ТФГ	моль	мас.	ТФЦ	ТФГ	ТФЦ	ТФГ	
973	628	173	0	0	1,00	1,00	1,00	1,00	3,62
			0,10	0,04	1,00	1,00	1,11	1,11	4,02
			0,20	0,07	1,00	0,99	1,25	1,24	4,52
			0,30	0,11	0,95	0,91	1,26	1,28	4,91
			0,33	0,12	0,92	0,84	1,37	1,26	4,96
			0,40	0,14	0,76	0,68	1,27	1,13	4,61
			0,42	0,15	0,64	0,59	1,11	1,02	4,02
			0,50	0,18	0,65	0,33	1,29	0,66	4,67
1023	2640	729	0	0	1,00	1,00	1,00	1,00	3,64
			0,10	0,04	1,00	1,00	1,11	1,11	4,04
			0,20	0,07	0,99	0,98	1,26	1,22	4,51
			0,30	0,11	0,93	0,80	1,34	1,38	4,86
			0,33	0,12	0,80	0,83	1,35	1,34	4,91
			0,40	0,14	0,75	0,67	1,24	1,12	4,52
			0,42	0,15	0,63	0,58	1,08	1,00	3,93
			0,50	0,18	0,62	0,33	1,24	0,66	4,53
1073	9826	2680	0	0	1,00	1,00	1,00	1,00	3,67
			0,10	0,04	1,00	1,00	1,11	1,11	4,07
			0,20	0,07	0,98	0,97	1,23	1,22	4,51
			0,30	0,11	0,92	0,88	1,31	1,26	4,81
			0,33	0,12	0,88	0,82	1,32	1,23	4,84
			0,40	0,14	0,73	0,66	1,21	1,10	4,44
			0,42	0,15	0,61	0,57	1,06	0,98	3,87
			0,50	0,18	0,51	0,33	1,20	0,65	4,38
1123	32292	8799	0	0	1,00	1,00	1,00	1,00	3,67
			0,10	0,04	0,99	1,00	1,11	1,11	4,07
			0,20	0,07	0,97	0,96	1,22	1,20	4,48
			0,30	0,11	0,90	0,87	1,29	1,24	4,73
			0,33	0,12	0,87	0,81	1,30	1,23	4,77
			0,40	0,14	0,71	0,65	1,18	1,08	4,33
			0,42	0,15	0,50	0,57	1,02	0,98	3,75
			0,50	0,18	0,58	0,32	1,15	0,64	4,22



1, 2 – расчётные данные; 3 – экспериментальные данные

Рисунок 4.1 – Зависимость коэффициента разделения от состава расплава и температуры

Анализ данных, приведённых в таблице 4.1 и рисунке 4.1 (кривые 1 и 2) показывает, что с увеличением концентрации фторида калия до 0,33 мас. долей коэффициент разделения увеличивается. С дальнейшим увеличением содержания фторида калия в системе и температуры процесса коэффициент разделения уменьшается.

На основании результатов проведённых расчётов и графиков, представленных на рисунке 4.1, можно сделать следующие выводы:

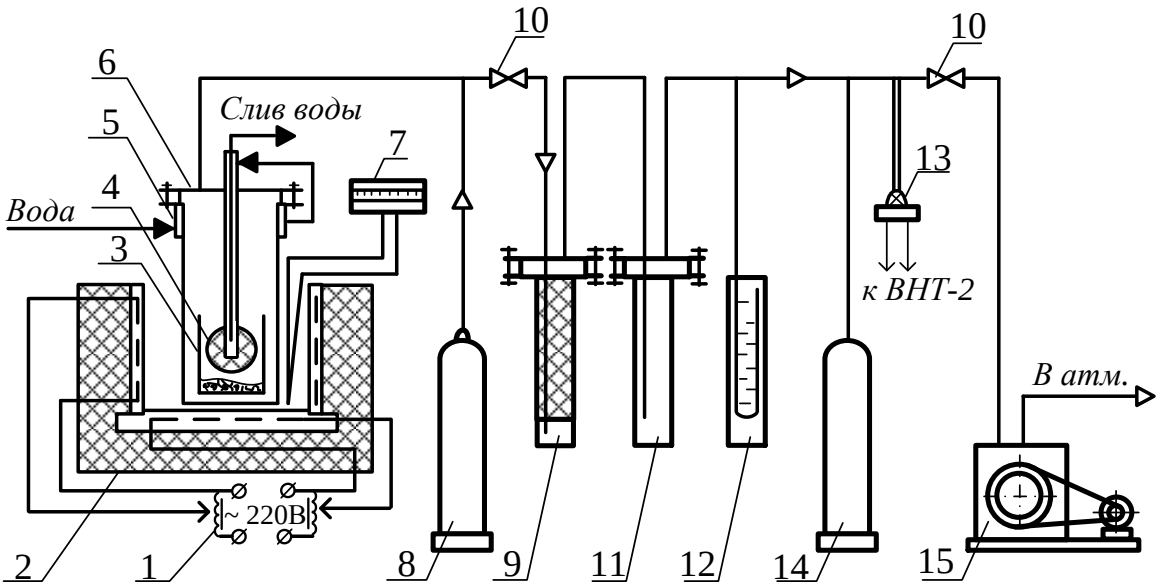
- фторид калия увеличивает коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния по сравнению с вакуумной сублимацией без разделительных агентов;

- увеличение содержания фторида калия в разделяемой смеси фторидов приводит к увеличению эффективности процесса разделения и при содержании фторида калия 0,33 мас. долей коэффициент разделения достигает максимального значения;

- температура незначительно влияет на коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния.

4.2.3 Экспериментальное определение коэффициента разделения

Экспериментальные исследования по очистке ТФЦ от ТФГ в присутствии сорбента фторида калия проводили на установке, представленной на рисунке 4.2.



1 – автотрансформатор, 2 – муфельная печь; 3 – стакан с исходным продуктом, 4 – конденсатор, 5 – холодильник, 6 – корпус сублиматора, 7 – милливольтметр, 8 – баллон с аргоном,9 – ловушка с активированным углём, 10 – вентиль, 11 – пылеотбойник, 12 – U-образный ртутный манометр, 13 – манометрическая лампа, 14 – ресивер, 15 – насос вакуумный

Рисунок 4.2 – Схема экспериментальной установки для исследования процесса разделения тетрафторидов циркония и гафния

Исследования по определению зависимости коэффициента разделения от концентрации фторида калия в разделяемой смеси тетрафторидов циркония и гафния проводили следующим образом. В стакан 3 загружали исходную смесь фторидов массой 20 г, содержащую 7 мас. % фторида калия и 0,62 мас. % гафния по отношению к цирконию, и спекали при температуре 1123 К в течение 20 мин под давлением аргона 0,12 МПа. Затем температуру снижали до 1023 К, а остаточное давление доводили до 66-93 Па и проводили сублимацию ТФЦ и ТФГ. Че-

рез заданный интервал времени сублимацию тетрафторидов прекращали путём увеличения давления в сублиматоре до 0,15 МПа. Десублимат тетрафторидов циркония и гафния извлекали из сублиматора и взвешивали. После чего сублиматор с остатком смеси опять нагревали до 1023 К в атмосфере аргона, затем вакуумировали систему и сублимировали новую порцию тетрафторидов и т.д. Каждую порцию десублимата анализировали на содержание гафния. Количество и концентрацию гафния в остатке рассчитывали по материальному балансу. Зная содержание гафния в десублимате ($C_{д}^{Hf}$) и в остатке ($C_{ост}^{Hf}$), коэффициент разделения рассчитывали по формуле [148]:

$$K_P = \frac{C_{ост}^{Hf} \cdot (100 - C_{д}^{Hf})}{C_{д}^{Hf} \cdot (100 - C_{ост}^{Hf})}. \qquad (4.14)$$

Концентрацию фторида калия в десублимате после сублимации ТФЦ рассчитывали по материальному балансу с учётом того, что весь фторид калия оставался в остатке, т.к. в десублимате спектральным анализом KF не был обнаружен. Результаты проведённых экспериментов представлены в таблице 4.2 и графически изображены на рисунке 4.1 (кривая 3).

Сравнение коэффициентов разделения ТФЦ и ТФГ в зависимости от состава исходной смеси, полученных расчётным и экспериментальным путём, показывает, что кривые имеют аналогичный вид. Причём коэффициенты разделения тетрафторида циркония от гафния в присутствии фторида калия в 1,3-1,5 раза больше, чем при простой вакуумной сублимации.

Таблица 4.2 – Показатели процесса сублимационной очистки тетрафторида циркония от гафния в присутствии фторида калия

Время процесса сублимации, τ_c, мин	1	2	4	6	9	14	44	134
Степень сублимации, α_c, %	25,5	33,0	49,4	58,6	68,7	76,2	83,7	87,4
Концентрация гафния в десублимате, $C_д^{Hf}$, мас. %	0,27	0,27	0,30	0,30	0,33	0,43	0,49	0,54
Концентрация гафния в остатке, $C_{ост}^{Hf}$, мас. %	0,74	0,78	0,92	1,06	1,22	1,49	1,82	2,19
Коэффициент разделения, $K_р$	2,74	2,89	3,07	3,56	3,16	3,50	3,76	4,13
Массовая доля тетрафторида циркония в остатке	0,908	0,899	0,871	0,846	0,806	0,760	0,684	0,626
Массовая доля фторида калия в остатке	0,092	0,101	0,129	0,154	0,194	0,240	0,316	0,374
Мольная доля фторида калия в остатке	0,222	0,241	0,296	0,340	0,405	0,473	0,566	0,629

Для выяснения влияния условий (температуры и начальной концентрации KF) предварительного спекания смеси фторидов циркония, гафния и фторида калия на эффективность разделения тетрафторидов циркония и гафния, а также определения оптимальной продолжительности процесса спекания фторидов провели серию экспериментов. В этих экспериментах продолжительность процесса спекания изменяли в пределах от 0,5 до 60 мин. при температурах 973 и 1073 К. Исходная концентрация гафния в смеси составляла $C_{исх}^{Hf}$=1,04 мас. %, давление аргона при спекании – 0,12 МПа, начальная концентрация KF – 12 мас. %, скорость нагревания при спекании – 20 ^{0}С/мин, продолжительность процесса сублимации – 16 мин. При этом эффективность разделения тетрафторида циркония от гафния оценивали не коэффициентом разделения, а коэффициентом очистки

$$K_{оч} = \frac{C_{исх}^{Hf}}{C_д^{Hf}}, \qquad (4.15)$$

где $C_{исх}^{Hf}$ – содержание гафния в исходном ТФЦ, мас. %.

Коэффициент очистки даёт более наглядное представление об эффективности разделения сравниваемых методов и позволяет рассчитать количество ступе-

ней (циклов) очистки для получения продукта заданной чистоты. Результаты проведённых экспериментов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Влияние продолжительности спекания на эффективность очистки тетрафторида циркония от гафния в присутствии фторида калия

Продолжительность процесса спекания исходной смеси, мин	Температура сублимации спёка, К					
	973			1073		
	$K_{оч}$	$C_{д}^{Hf}$, %	$\alpha_с$, %	$K_{оч}$	$C_{д}^{Hf}$, %	$\alpha_с$, %
0,5	2,26	0,46	32,6	1,70	0,61	53,7
5	2,31	0,45	31,5	1,98	0,53	53,3
10	2,42	0,43	30,1	2,17	0,47	52,0
20	2,54	0,41	32,4	2,31	0,45	54,7
30	2,55	0,42	30,6	2,33	0,43	53,5
40	2,54	0,41	31,7	2,32	0,44	54,1
60	2,48	0,42	30,9	2,31	0,43	54,6

Анализ результатов опытов, приведённых в таблице 4.3, показывает, что с увеличением продолжительности спекания до 20 мин, как при 973 К, так и при 1073 К эффективность разделения вначале возрастает, а затем остаётся практически постоянной, поэтому оптимальным временем спекания исходной смеси фторидов приняли 20 мин.

Опыты по изучению влияния начальной концентрации фторида калия и температуры процесса сублимации на процесс разделения тетрафторидов циркония и гафния проводили при концентрации фторида калия от 3 до 25,8 мас. % и температуре сублимации от 973 до 1123 К. Результаты экспериментов представлены в таблице 4.4.

Из результатов опытов, приведённых в таблице 4.4, следует, что эффективность очистки тетрафторида циркония от гафния возрастает с увеличением концентрации фторида калия и незначительно зависит от температуры процесса в указанном интервале температур. При температуре 1073 К зависимость коэффициента разделения от начальной концентрации фторида калия (C_{KF}^{0}) удовлетворительно (погрешность (±6) %) описывается уравнением:

$$K_p = 1{,}50 + 0{,}096 \cdot C_{KF}^{0}. \qquad (4.16)$$

Таблица 4.4 – Влияние начальной концентрации фторида калия и температуры процесса сублимации на эффективность разделения тетрафторидов циркония и гафния

Концентрация фторида калия в смеси		Температура сублимации, К								
		973			1073			1173		
		Концентрация гафния в исходной смеси, $C_{исх}^{Hf}$, % мас.								
		0,65			1,04			0,85		
% мас.	% моль	$C_{д}^{Hf}$, %	$К_{оч}$	$\alpha_с$, %	$C_{д}^{Hf}$, %	$К_{оч}$	$\alpha_с$, %	$C_{д}^{Hf}$, %	$К_{оч}$	$\alpha_с$, %
0	0	0,40	1,63	71,5	0,68	1,53	77,0	0,5	1,70	82,5
3,0	0,80	0,36	1,81	68,0	0,51	1,70	75,2	0,43	1,98	79,0
7,0	1,75	0,30	2,16	50,0	0,46	2,25	73,6	0,41	2,24	76,6
10,0	2,39	0,26	2,50	43,9	0,42	2,46	71,2	0,36	2,36	75,0
12,0	2,78	0,23	2,83	47,8	0,40	2,59	68,0	0,32	2,66	72,5
14,8	3,29	-	-	-	0,37	2,85	52,6	-	-	-
17,0	3,67	-	-	-	0,32	3,26	41,0	-	-	-
20,2	4,17	-	-	-	0,30	3,44	24,2	-	-	-
25,8	4,96	-	-	-	0,26	3,96	8,62	-	-	-

Для определения оптимальной концентрации фторида калия использовали формулу для предельной степени сублимации, $\alpha_{пр}$, тетрафторида циркония из бинарной системы с фторидом калия [64]:

$$\alpha_{пр} = \frac{(C_0 - C_{пр}) \cdot 10^4}{C_0 \cdot (100 - C_{пр})}, \quad (4.17)$$

где C_0 – начальная концентрация фторида циркония, % мас.;

$C_{пр}$ – предельная концентрация фторида циркония, % мас.

Среднее значение предельной концентрации тетрафторида циркония в десублимате в экспериментах без добавления фторида калия при 1073 К составила 77,0 мас. % (таблица 4.4). Тогда формула (4.17) примет вид:

$$\alpha_{пр} = \frac{(C_0 - 77{,}0) \cdot 10^4}{31{,}2 \cdot C_0}. \quad (4.18)$$

Для нахождения оптимальной концентрации фторида калия, т.е. когда при достаточно высоком выходе ТФЦ в десублимат коэффициент очистки был значительным, использовали критерии оптимизации – критерий Хенкока (E_X) и крите-

рий Фоменко ($E_Ф$). Эти критерии связывают выход продукта (α) с эффективностью очистки ($K_{оч}$) и применяются для разделительных процессов [149]:

$$E_X = \frac{\alpha}{100} \cdot (1 - \frac{1}{K_{оч}}), \quad (4.19)$$

$$E_Ф = \frac{\alpha}{100} \cdot (1 - \frac{\alpha}{100 \cdot K_{оч}}). \quad (4.20)$$

Расчёт показал, что оптимальная начальная концентрация фторида калия составляет около 12 мас. %. При этом степень сублимации ТФЦ равна 70 %, а коэффициент очистки – 2,66.

Проведённые эксперименты подтвердили результаты расчёта: при начальной концентрации фторида калия 12 мас. % степень сублимации составляет 68,0%, а коэффициент очистки – 2,59.

С дальнейшим увеличением содержания фторида калия в системе и температуры процесса коэффициент разделения уменьшается. Такое снижение коэффициента разделения можно объяснить тем, что с увеличением этих факторов уменьшается разница в термической устойчивости фтороцирконатов и фторогафнатов.

Несмотря на то, что коэффициент очистки в присутствии фторида калия достаточно высокий, однако за одну ступень разделения снизить концентрацию гафния в тетрафториде циркония с 2 % до 0,05 % и ниже не удаётся. Поэтому провели несколько последовательных процессов сублимации ТФЦ. Десублимат, полученный после двукратной вакуумной сублимации ТФЦ с содержанием гафния ($C_{исх}^{Hf}$) 0,82 % мас., спекали с фторидом калия и подвергали вакуумной сублимации. Полученный десублимат исследовали на содержание в нём гафния, смешивали с фторидом калия и так опыт повторяли несколько раз. Результаты экспериментов графически приведены на рисунке 4.3.

Из результатов опытов, приведённых на рисунке 4.3, следует, что хотя эффективность очистки снижается по мере уменьшения концентрации гафния, однако достаточно 6 циклов очистки, для получения ТФЦ реакторной (ядерной) чистоты.

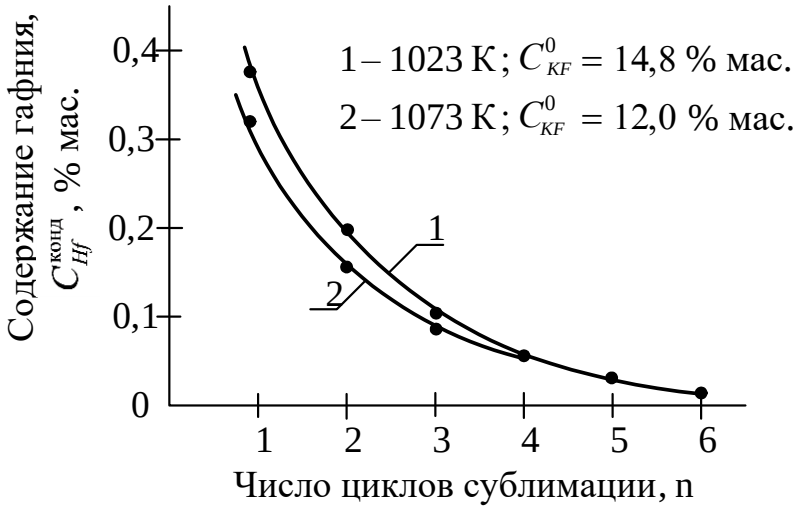


Рисунок 4.3 – Зависимость содержания гафния в десублимате ТФЦ от количества циклов сублимации и условий эксперимента

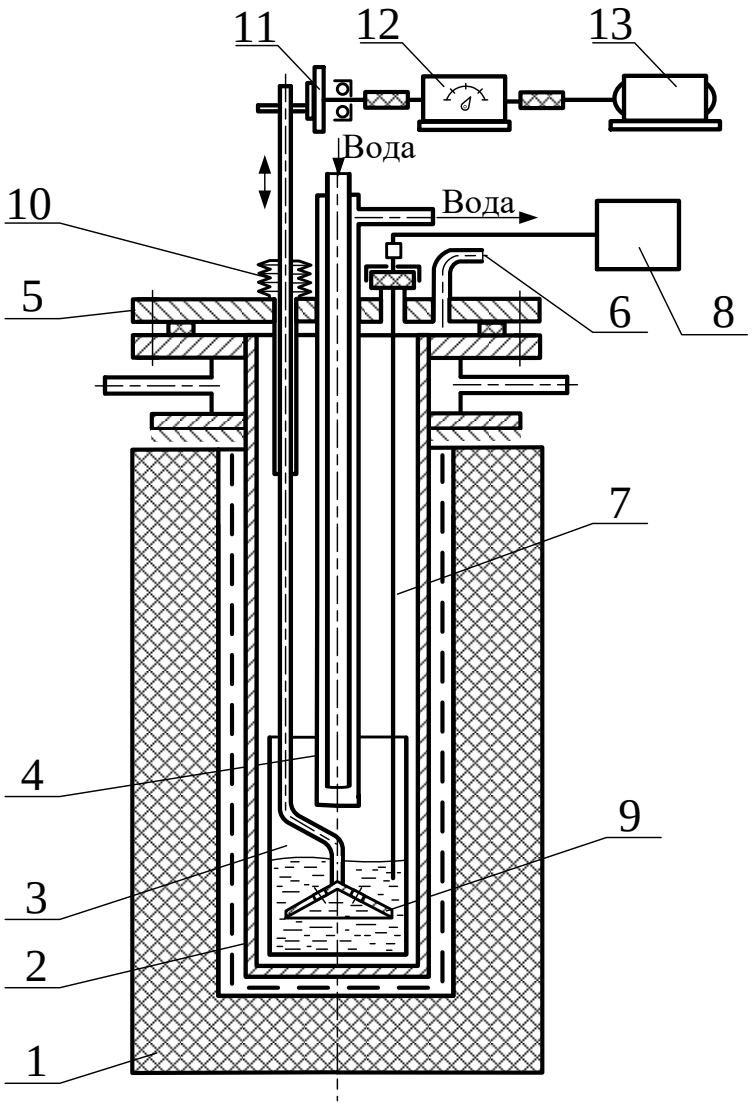
4.2.4 Перегонка тетрафторидов циркония и гафния из расплава фторида калия

4.2.4.1 Описания лабораторной установки, методики экспериментов и математической обработки полученных результатов

Экспериментальная установка состояла из вакуумной системы, лабораторного аппарата – дистиллятора или насадочной колонны и приборов контроля температуры и давления.

Вакуумная система показана на рисунке 1.2 , а её описание приведено в п. 1.2.1.2.

Лабораторный дистиллятор показан на рисунке 4.4. Аппарат устанавливался в шахтную электропечь 1 марки СШОЛ-1.1,6/12-М3-У4,2 с регулятором температуры. Дистиллятор содержал вакуумноплотную реторту 2, изготовленную из стали 12Х18Н10Т, никелевый тигель 3 для исследуемого расплава с площадью зеркала испарения 8,05 см^2, десублиматор 4 из никеля и охлаждаемый проточной водой, крышку 5 со штуцером 6 для соединения с вакуумной системой и хромель-копелевую термопару 7, подключённую к потенциометру 8 марки и КСП-4.



1 – электропечь, 2 – реторта, 3 – тигель, 4 – десублиматор, 5 – крышка, 6 – штуцер, 7 – термопара, 8 – потенциометр, 9 – мешалка, 10 – сильфон, 11 - преобразователь движения, 12 – редуктор, 13 – электродвигатель

Рисунок 4.4 – Лабораторный дистиллятор для перегонки тетрафторидов циркония и гафния из расплава системы ZrF_4-HfF_4-KF

Дистиллятор имел механическую систему для перемешивания расплава, которая состояла из мешалки 9, с возможностью совершать возвратно-поступательное движение в вертикальном направлении, сильфона 10, преобразователя движения 11, редуктора 12 и электродвигателя 13.

При ведении процесса перегонки в неравновесных условиях перемешивание расплава не применяли, а в остальном методика проведения эксперимента соответствовала методу релеевской дистилляции [150]. Процесс проводили при посто-

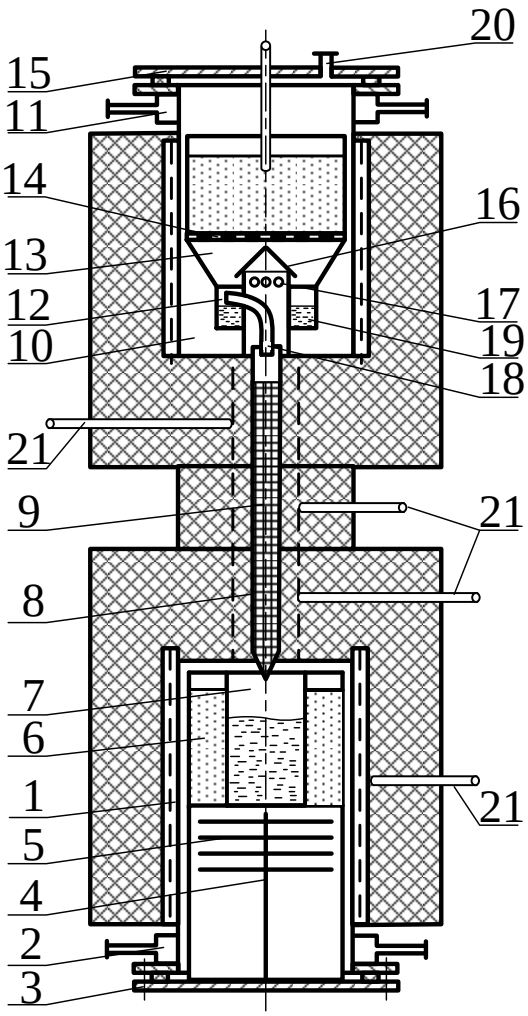
янной температуре тигля (1023±5) К и остаточном давлении 90-160 Па с предварительной выдержкой содержимого тигля при этой температуре и давлении аргона (2,0-2,3)·10^5 Па в течение 20 минут для образования расплава. Общая масса исходной смеси составляла 20 г.

При исследовании процесса в равновесных условиях в основу методики экспериментов положен метод испарения небольших количеств вещества [148, 151], при котором отношение масс испарившейся части вещества и остатка поддерживали настолько малым, что можно было пренебречь изменением состава жидкой фазы в процессе испарения. В данном эксперименте масса исходного тетрафторида циркония составляла 60 г, а масса десублимата не превышала 5 грамм. Степень испарения регулировали изменением продолжительности процесса, а его скорость – давлением аргона над расплавом. Из десублимата и остатка после окончания процесса отбирали усреднённые пробы для определения концентрации гафния.

Лабораторная насадочная колонна, показанная на рисунке 4.5, позволяла работать в безотборном периодическом режиме. Основными частями колонны были куб, корпус колонны с насадкой и дефлегматор. Куб состоял из обечайки 1 с фланцем и водоохлаждаемой рубашкой 2, крышки 3, подставки 4, экранов 5, стакана 6 для исходного тетрафторида циркония и стакана 7 для кубового расплава. Подставка 4 предназначена для размещения исходного тетрафторида в высокотемпературной зоне куба и предотвращения конденсации пара на частях куба путём образования запорного слоя гарнисажа между стенками куба и подставки. Корпус 8 колонны состоял из трубы с внутренним диаметром 12 мм и высотой 400 мм и сетчатого конического дна. Корпус был заполнен насадкой из никелевых колец Рашига с размерами 2×2 мм. Насадка имела следующие параметры:

- насыпная плотность – 925 кг/$м^3$;
- удельная поверхность – 2280 $м^2/м^3$;
- свободный объём – 0,87.

Дефлегматор состоял из корпуса 10 с водоохлаждаемой рубашкой 11, распределительного устройства 12, стакана 13 с дренажной решёткой 14 и крышки



1 – куб, 2 – рубашка, 3 – крышка куба, 4 – подставка,5 – экраны, 6 – стакан для ТФЦ, 7 – стакан для расплава, 8 – корпус колонны, 9 – насадка,10 – корпус дефлегматора, 11 – рубашка дефлегматора, 12 – распределительное устройство, 13 – стакан, 14 – дренажная решётка, 15 – крышка дефлегматора, 16 – конус, 17 - отверстия, 18 – переливной патрубок, карман для отбора проб флегмы, 20 – штуцер, 21 – термопары

Рисунок 4.5 – Лабораторная насадочная колонна

15. Распределительное устройство имело конус 16 для стекания расплава, отверстия 17 для прохождения пара, переливной патрубок 18 и карман 19 кольцевой формы для отбора проб расплава-флегмы. Аппарат подключался к вакуумной системе (рисунок 1.2) посредством патрубка 20.

Куб, насадка и дефлегматор имели индивидуальный обогрев с автономным регулированием температуры. Адиабатичность процесса в каждой части аппарата контролировали посредством двух дифференциально соединённых термопар [152].

Для проведения процесса перегонки в стакан куба коаксиально устанавливали приёмник кубового расплава. В образовавшийся кольцевой зазор засыпали исходный ТФЦ, содержащий ТФГ. В стакан дефлегматора помещали порошкообразный фторцирконат калия с известным содержанием гафния. Крышки куба и дефлегматора закрывали и аппарат вакуумировали до давления 300-400 Па. Затем аппарат заполняли аргоном до атмосферного давления и включали электронагреватели. После достижения рабочих температур во всех зонах нагрева давление аргона в аппарате снижали до 300-350 Па и начинали процесс перегонки. В результате процесса образовывались продукты: остаток тетрафторида в кубе, кубовый расплав, расплав в кармане распределительного устройства (флегма) и остаток тугоплавкого фтороцирконата щелочного металла в дефлегматоре. Все эти продукты, кроме последнего анализировали на содержание гафния спектральным методом.

Анализ проводили с применением искрового генератора ИГ-3 и спектрографа ИСП-28 со среднеквадратичной ошибкой определение не более 8 %. Концентрацию гафния измеряли отношением массы металлического гафния к сумме масс металлических циркония и гафния. Каждое значение концентрации гафния является средним арифметическим 3-9 измерений.

В экспериментах использовали тетрафторид циркония, полученный фторированием газообразным фтором технического диоксида циркония марки ЦрО-1 (ГОСТ 21907-76). Продукт фторирования подвергали очистке вакуумной сублимацией не менее двух раз и содержал 0,45-2,2 мас. % гафния. Фторид калия приготавливали из 2-водного фторида калия (ч.д.а., ГОСТ 20848-75) обезвоживанием по методике [153] с последующим фторированием газообразным фтором для более полного удаления влаги. Тугоплавкий фторцирконат калия получали сплавлением гексафторцирконата и фторида калия, после чего определяли температуру его плавления – (1185±3) К.

Описание математической обработки полученных экспериментальных данных приведено в п. 1.2.1.3.

4.2.4.2 Перегонка в неравновесных условиях

Экспериментальные данные по определению зависимости средней концентрации гафния в десублимате от степени испарения смеси фторидов циркония и гафния из расплава фторида калия при начальной концентрации гафния в ТФЦ (0,471±0,010) % мас. и содержании фторида калия в смеси 0,135 мас. долей, полученные на установке (рисунок 4.4), приведены в таблице 4.5 и рисунке 4.6.

Таблица 4.5 – Зависимость концентрации гафния в десублимате от содержания KF в расплаве

№ опыта	Степень испарения, доли	Средняя концентрация гафния в десублимате, % мас.	Концентрация фторида калия, масс. доли
1	0,089	0,230	0,145
2	0,219	0,227	0,165
3	0,321	0,227	0,185
4	0,504	0,250	0,237
5	0,552	0,253	0,256
6	0,600	0,243	0,278
7	0,722	0,263	0,357
8	0,724	0,267	0,358
9	0,766	0,270	0,397

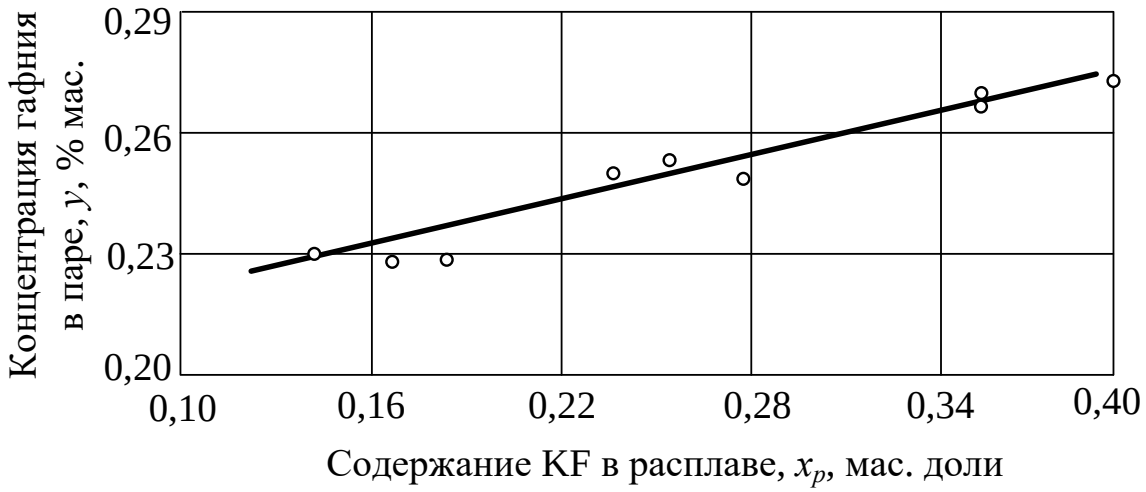


Рисунок 4.6 – Зависимость концентрации гафния в паре от содержания KF в расплаве

Концентрацию фторида калия определяли по степени испарения с использованием материального баланса, так как фторид калия в данных условиях можно считать нелетучим [154,155].

Анализ данных, приведённых в таблице 4.5 и на рисунке 4.6, показывает, что средняя концентрации гафния в десублимате практически линейно зависит от содержания фторида калия в расплаве. Коэффициенты уравнения

$$y_c = a_0 + a_1 \cdot x_р, \tag{4.21}$$

где y_c – средняя концентрации гафния в десублимате, % мас.;

$x_р$ – содержания фторида калия в расплаве, % мас.,

равны: a_0 = 0,201±0,014; a_1 = 0,178±0,052.

Из уравнения связи средней величины с истинной [156] для концентраций гафния в паре следует соотношение

$$y = y_c + \alpha \cdot (dy_c/d\alpha), \tag{4.22}$$

где y – текущее значение концентрации гафния в паре, % мас.;

α – степень испарения, доли.

Используя уравнения (4.21), (4.22) и уравнения материального баланса в интегральной форме для фторида калия и гафния, можно получить выражение для определения коэффициента разделения в зависимости от концентрации фторида калия в расплаве при неравновесной перегонке

$$K_p = \frac{x}{y} = \frac{b_0 + b_1 \cdot x_p - a_1 \cdot x_p^2}{(1 - x_p) \cdot (b_0 + a_1 \cdot x_p^2)}), \tag{4.23}$$

где b_0, b_1 – эмпирические коэффициенты, равные

$$b_0 = 0{,}0268 \pm 0{,}0019;\ b_1 = 0{,}293 \pm 0{,}016.$$

Таким образом, в процессе неравновесной перегонки тетрафторидов циркония и гафния из расплава фторида калия, коэффициент разделения не является постоянной величиной, а возрастает с увеличением концентрации фторида калия в расплаве. Эта зависимость показана на рисунке 4.7.

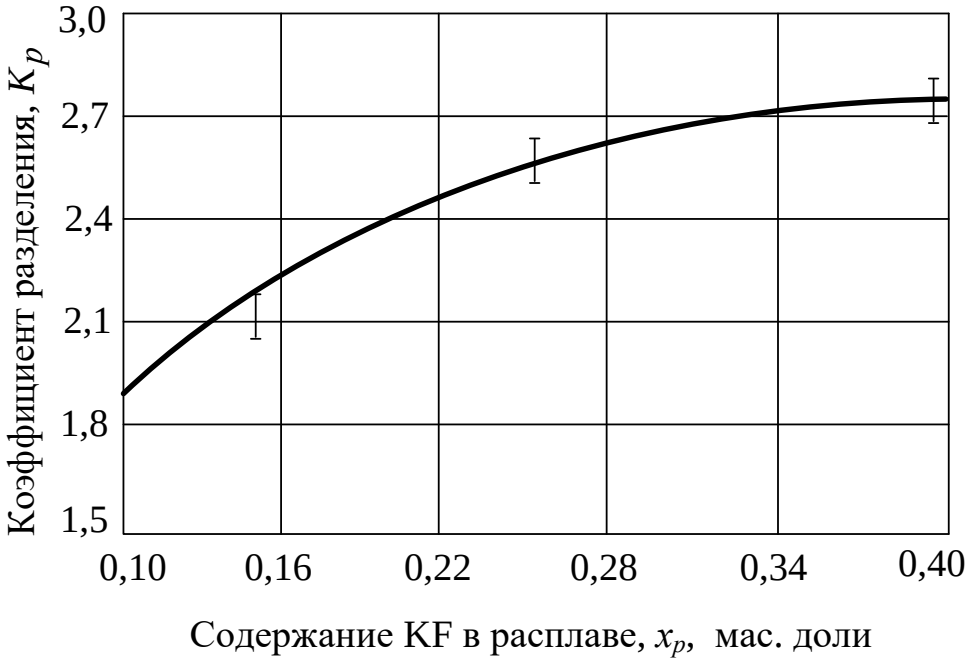


Рисунок 4.7 – Зависимость коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния от содержания KF в расплаве при неравновесной перегонке

Уравнение (4.23) позволяет определить эффективный коэффициент разделения (коэффициент очистки ТФЦ от ТФГ), равный

$$K_p = x_0 / y_c, \tag{4.24}$$

где x_0 – концентрация гафния в исходном тетрафториде, % мас.,

от степени испарения и концентрации фторида калия в исходной смеси. С этой целью использовали уравнение материального баланса процесса по гафнию в дифференциальной форме, для случая, когда $K \neq$ const и при отсутствии испарения фторида калия

$$\frac{dy}{dx_p} = \frac{2 \cdot a_1 \cdot x_p \cdot y}{b_0 + a_1 \cdot x_p^2}. \tag{4.25}$$

Решением последнего уравнения является функция

$$y = f \cdot (b_0 + a_1 \cdot x_p^2), \tag{4.26}$$

где f – константа интегрирования, которую можно при условии, что $x_p = x_p^0 + \Delta x_p$

$$y = y_0 = \lim_{\Delta x_p \to 0} y = \frac{x_0}{K_0},$$

где $K_0 = \lim_{\Delta x_p \to 0} K$ при $x_p = x_p^0 + \Delta x_p$;

x_p^0 – начальная концентрация фторида калия.

Используя уравнение (4.23), находим

$$f = \frac{x_0 \cdot (1 - x_p^0)}{b_0 + b_1 \cdot x_p^0 - a_1 \cdot (x_p^0)^2}. \qquad (4.27)$$

Выразив x_p через α, уравнение (4.26) примет вид

$$y = \frac{f \cdot b_0 + f \cdot a_1 \cdot (x_p^0)^2}{[1 - \alpha \cdot (1 - x_p^0)]^2}. \qquad (4.28)$$

Окончательное уравнение получили путём интегрирования (4.22) в пределах от 0 до α с учётом формул (4.24), (4.27) и (4.28)

$$K_p = \frac{[b_0 + b_1 \cdot x_p^0 - a_1 \cdot (x_p^0)^2] \cdot [1 - \alpha \cdot (1 - x_p^0)]}{(1 - x_p^0) \cdot (b_0 + a_1 \cdot (x_p^0)^2 - \alpha \cdot b_0 \cdot (1 - x_p^0)}. \qquad (4.29)$$

Полученное трёхпараметрическое уравнение позволяет определить коэффициент разделения для процесса однократного испарения при любых значениях степени испарения и начальной концентрации фторида калия. Проверка показала адекватность уравнения: критерии Фишера для процесса равны 0,239 и 0,365, а табличные значения этого критерия составляют 9,12 и 19,3, соответственно.

Расчёт равновесных коэффициентов разделения. Попытка расчёта равновесных коэффициентов разделения для равновесия пар-жидкость в системе KF-ZrF_4-HfF_4 предпринята в работе [69]. Однако результат этого расчёта не имеет достаточной точности, т.к. в качестве коэффициентов активности компонентов расплава взяты значения, вычисленные по формуле Мюллера с использованием данных о положении линий ликвидуса в бинарных системах KF-ZrF_4 и KF-HfF_4. В настоящее время в литературе [154, 155, 157-159] имеются данные по коэффициентам активности компонентов в бинарных системах KF-ZrF_4 и KF-HfF_4, найденные методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения. Эти данные позволяют более точно провести расчёт коэффициентов разделения. Следует также заметить, что метод расчёта коэффициента разделения по из-

вестным значениям коэффициентов активности, применённый в работе [69], не отличается достаточной термодинамической строгостью. Все эти обстоятельства вызывают необходимость более полного и точного расчёта коэффициентов разделения.

В настоящей работе для расчёта коэффициента разделения в тройной системе по данным бинарных систем использовали термодинамически строгое уравнение [160]:

$$(\lg k)_c = \left[\frac{\Phi_{1p} - \Phi_{2p}}{1 - x_p} \right] + \lg \frac{P_1^0}{P_2^0}, \tag{4.30}$$

в котором:

$$(\lg k)_c = \int_0^1 \lg k(x_1; x_2) dx_1 \tag{4.31}$$

при x_p = const;

$$\Phi_{ip} = x_i \cdot \lg \gamma_i + x_p \cdot \lg \gamma_p, \tag{4.32}$$

где x_i, x_p – концентрация разделяемых компонентов 1 и 2 и разделяющего агента в смеси, % моль;

P_1^0, P_2^0 – давления насыщенных паров чистых компонентов 1 и 2, Па;

γ_i, γ_p – коэффициенты активности разделяемых компонентов 1 и 2 и разделяющего агента.

Если средний коэффициент разделения в тройной системе определить как

$$K_c' = 10^{(\lg k)_c}, \tag{4.33}$$

то из формул (4.30)-(4.32) с учётом соотношения $\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 \cdot x_i}$, получим окончательное уравнение

$$K_c' = \lg \frac{P_1}{P_2} + \frac{x_p}{1 - x_p} \cdot \lg \frac{P_p^1}{P_p^2}, \tag{4.34}$$

где P_1, P_p^1 – парциальные давления первого компонента и разделяющего агента в бинарной системе *1-p*, Па;

P_2, P_p^2 – парциальные давления второго компонента и разделяющего агента в бинарной системе *2-p*, Па.

Уравнение (4.34) позволяет определить средний коэффициент разделения при равновесии пар-жидкость в тройной системе в зависимости от содержания разделяющего агента по значениям равновесных парциальных давлений компонентов в бинарных системах, содержащих этот разделяющий агент.

Данные по парциальным давлениям компонентов над расплавами бинарных систем $KF\text{-}ZrF_4$ и $KF\text{-}HfF_4$ взяты из работ [154, 155, 157-159]. Для пересчёта парциальных давлений с одной температуры на другие в области концентраций, в которой конденсированная часть гомогенна, использовали уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Необходимые данные по теплоте испарения ТФЦ и ТФГ из бинарных систем взяты также из вышеприведённых работ, причём эти данные для удобства использования аппроксимировали дробно-рациональной функцией

$$\Delta H_i = \frac{a_0 - a_1 \cdot x_i}{1 - b \cdot x_i}, \qquad (4.35)$$

значения коэффициентов которой приведены в приложении Д в таблице Д.1. Теплоту испарения фторида калия из расплава бинарной системы определяли по парциальной мольной энтальпии этого компонента в расплаве, значения которой рассчитывали по уравнению Гиббса-Дюгема для различных значений состава конденсированной части системы. Для расчёта парциальных мольных величин в области концентраций, в которой конденсированная часть системы является гетерогенной, применяли метод, изложенный в работе [161]. В этой работе введено понятие парциальной мольной величины компонента в гетерогенной смеси и найдена связь этой переменной с парциальными мольными величинами компонентов в фазах. Выведенные уравнения, применительно к рассматриваемым системам, имеют вид

$$\overline{\overline{\varphi_i}} = \overline{\varphi_i}(x_i'') ; \qquad (4.36)$$

$$\overline{\overline{\varphi_p}} = \frac{x_i'}{1-x_i'} \cdot \left[\overline{\varphi_i}(x_i') - \overline{\varphi_i}(x_i'')\right] + \overline{\varphi_p}(x_i'), \qquad (4.37)$$

где $\overline{\overline{\varphi_i}}$, $\overline{\overline{\varphi_p}}$ – парциальные мольные величины компонентов в гетерогенной системе;

x_i', x_i'' – мольные доли компонента i, соответствующие границам гетерогенной области в системе i-p;

$\overline{\varphi_i}(x_i')$, $\overline{\varphi_i}(x_i'')$, $\overline{\varphi_p}(x_i')$ – парциальные мольные величины компонентов i и p в соответствующих фазах.

Уравнения (4.36) и (4.37) использовали для вычисления парциальных мольных энтальпий и логарифмов парциальных давлений для составов, при которых конденсированная часть системы состоит из расплава и кристаллов.

Результаты расчёта с использованием изложенной методики приведены в таблице Д.2 и графически представлены на рисунке 4.8, из которых следует, что коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния зависит от температуры проведения процесса и содержания фторида калия в расплаве.

4.2.4.3 Перегонка в равновесных условиях

Эксперименты проводили в квазиравномерных условиях. Такие условия создаются, когда дальнейшее уменьшение скорости процесса испарения и увеличения интенсивности перемешивания жидкой фазы не приводит к росту коэффициента разделения [151, 162-164]. В нашем случае жидкая фаза образуется путём сплавления двух твёрдых компонентов – фторида калия и тетрафторида циркония, содержащего тетрафторид гафния. Поэтому необходимо определить значение ещё одного параметра, при котором обеспечивается квазиравномерность процесса. Этим параметром является продолжительность предварительного сплавления компонентов смеси.

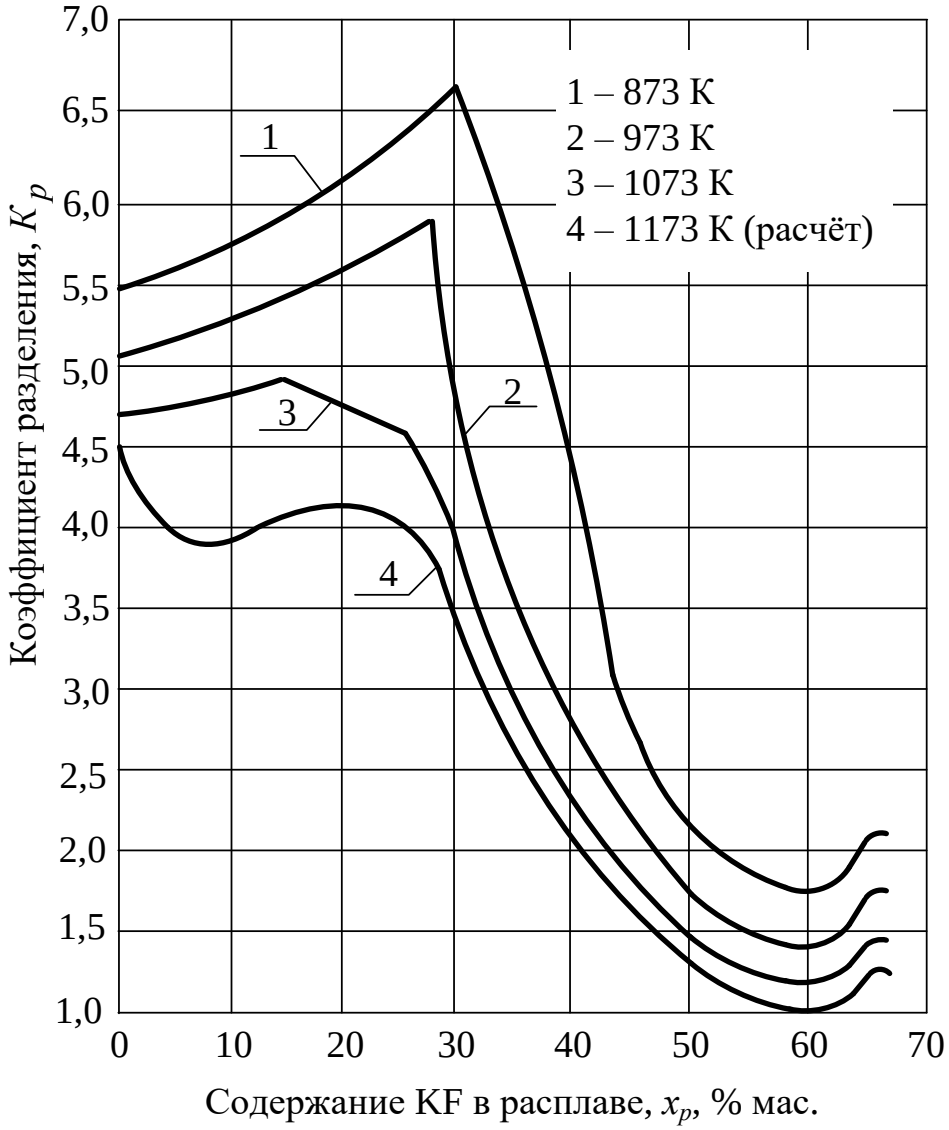


Рисунок 4.8 – Зависимость коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния от содержания KF в расплаве при различных температурах

В таблице Д.3 и на рисунке 4.9. приведены результаты исследования по определению влияния продолжительности сплавления исходных материалов на коэффициент разделения. Эксперименты проводили при температуре расплава (965±5) К, давлении аргона 1270-1300 Па, концентрации фторида калия 0,40 % мас.



Рисунок 4.9 – Зависимость коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния от продолжительности сплавления с фторидом калия

Анализ полученных результатов показывает, что полное сплавление твёрдых фторида калия и тетрафторида циркония, содержащего тетрафторид гафния, протекает за 3 часа. При дальнейшем увеличении продолжительности этого процесса коэффициент разделения с последующим испарением не изменяется.

Эксперименты по исследованию влияния скорости испарения ТФЦ из расплава, *w*, на коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния проводили при температуре (965±5) К, продолжительности предварительного сплавления 3 часа и концентрации фторида калия 0,40 мас. долей. Скорость испарения изменяли регулированием давления аргона в аппарате, а в точке кипения расплава – посредством изменения температуры стенок. Результаты экспериментов представлены в таблице Д.4 и на рисунке 4.10.

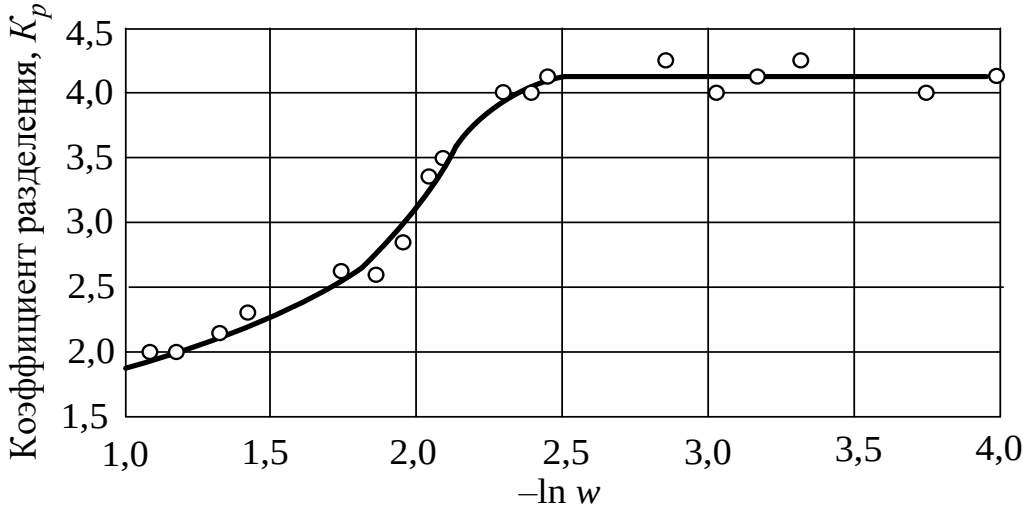


Рисунок 4.10 – Зависимость коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния от параметра –ln *w*

Анализ полученных результатов показывает, что уменьшение скорости испарения от 78,5 до 1,5 г/(м^2·с) (–ln w = 2,47) увеличивает коэффициент разделения от 2 до 4,3, а при дальнейшем уменьшении скорости испарения коэффициент разделения остаётся постоянным.

Эксперименты по определению влияния интенсивности перемешивания расплава на коэффициент разделения проводили при температуре (965±5) К, давлении аргона в аппарате 1270-1360 Па, продолжительности предварительного сплавления 3 часа, концентрации фторида калия 0,40 мас. долей и времени сублимации 40 минут. Так как возмущающее воздействие мешалки на расплав увеличивается с ростом амплитуды и частоты её колебательного движения [165], то в качестве меры интенсивности перемешивания была выбрана величина амплитудного ускорения

$$a_к = A_к \cdot \nu_к^2, \tag{4.38}$$

где $a_к$ – амплитудное ускорение мешалки, м/с^2;

$A_к$ – амплитуда колебаний, м;

$\nu_к$ – частота колебаний, 1/с.

Результаты экспериментов представлены в таблице Д.5 и на рисунке 4.11.

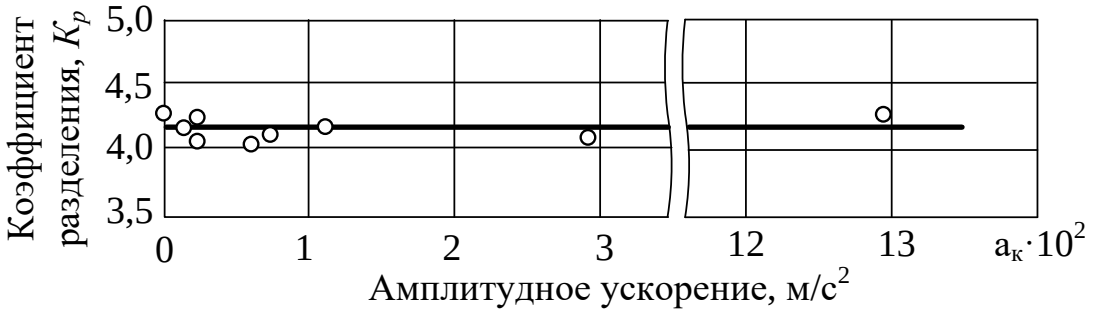


Рисунок 4.11 – Зависимость коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния от амплитудного ускорения мешалки

На основании результатов проведённых экспериментов можно сделать вывод, что для обеспечения условия квазиравномерности протекания испарения необходимо поддерживать следующие параметры процесса:

- продолжительность предварительного сплавления компонентов смеси – не менее 3 часов;

- скорость испарения – не более 1,5 г/(м^2·с);

- необходимость перемешивания расплава отсутствует.

Для исследования зависимости коэффициента разделения при равновесии жидкость-пар в системе $KF\text{-}ZrF_4\text{-}HfF_4$ от концентрации фторида калия и температуры применяли метод планирования эксперимента с использованием ортогонального плана второго порядка [19, 21]. В качестве факторов и функции откликов были приняты

$$X_1 = x_p;\ X_2 = 1/T;\ Y = \lg K_p.$$

Уравнение регрессии имеет вид:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2. \qquad (4.39)$$

Композиционный план эксперимента и результаты его реализации приведены в таблицу Д.6. С целью определения дисперсии воспроизводимости проделали пять дополнительных опытов при значениях температуры и концентрации фторида калия в расплаве, соответствующих центру плана. Результаты этих опытов и данные по расчёту дисперсии воспроизводимости приведены в таблице Д.7. Результаты математической обработки экспериментальных данных сведены в таблице Д.8. После исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии имеет вид:

$$\lg K_p = -(0{,}107 \pm 0{,}001) + (1{,}24 \pm 0{,}15) \cdot x_p - (1{,}35 \pm 0{,}17) \cdot x_p^2 + (491 \pm 11)/T. \quad (4.40)$$

Уравнение (4.40) является адекватным (F_a = 0,9; F_T = 6,26) и применимо для вычисления коэффициента разделения при температуре 970-1120 К и концентрации фторида калия 10-65 % мас.

На рисунке 4.12 изображены изотермические сечения поверхности, отражающей зависимость коэффициента разделения от состава и температуры расплава.

Анализ данных, представленных на рисунке 4.12, показывает, что графики имеют максимум при концентрации фторида калия (0,47±0,03) мас. долей. С увеличением температуры коэффициент разделения уменьшается. Характер темпера-

турной и концентрационной зависимостей коэффициента разделения и его значения удовлетворительно совпадают с данными, полученными расчётным путём (п.4.2.4.3).

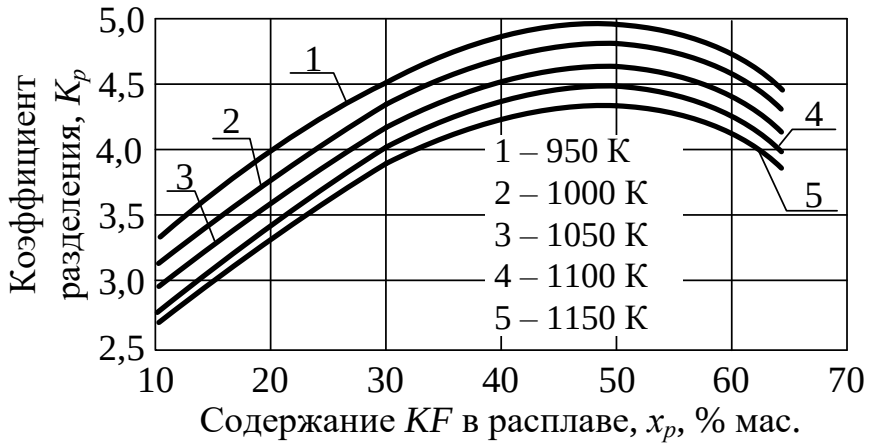


Рисунок 4.12 – Зависимость равновесного коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния от содержания в KF расплаве при различных температурах

Полученные данные целесообразно сравнить с коэффициентами разделения, которые обеспечиваются при перегонке тетрахлоридов циркония и гафния. Известно [166], что процесс дистилляции смеси тетрахлоридов этих металлов характеризуется значением коэффициента разделения (1,70±0,01). При перегонке тетрахлоридов циркония и гафния с использованием хлоридов щелочных металлов коэффициент разделения увеличивается в ряду LiCl-NaCl-KCl, но не превышает величины 1,3 [167]. Таким образом, при использовании фторидов обеспечивается бóльшая эффективность разделения циркония и гафния, чем с применением хлоридов.

4.2.4.4 Перегонка в насадочной колонне

В кубе колонны в условиях вакуума происходит сублимация исходного тетрафторида циркония, содержащего тетрафторид гафния. Смесь паров тетрафторидов поднимается вверх, проходит через насадку и попадает в дефлегматор. Здесь

пар взаимодействует с твёрдым при температуре опыта тугоплавким фтороцирконатом калия с образованием других, обогащённых по четырёхвалентному металлу, фтороцирконатов. Этот процесс описывается уравнением

$$3KF \cdot Zr(Hf)F_4 + (x-1)Zr(Hf)F_4 = 3KF \cdot xZr(Hf)F_4, \text{ где } x>1.$$

Как следует из диаграммы плавкости этих систем [139], продукт взаимодействия имеет более низкую температуру плавления. Образовавшийся расплав под действием силы тяжести стекает в карман распределительного устройства, а оттуда через переливной патрубок – в насадку. Перетекая вниз по насадке расплав взаимодействует с восходящими парами смеси ТФЦ и ТФГ. После прохождения насадки жидкая фаза поступает в приёмник кубового расплава.

Основные результаты опытов приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6. – Результаты экспериментов в насадочной колонне

№ п/п	Наименование величины	Размерность	Значение
1	Масса исходного тетрафторида	кг	1,350
2	Концентрация гафния в исходном тетрафториде циркония	% мас.	1,26
3	Концентрация гафния в исходном тугоплавком фтороцирконате		0,053
4	Остаточное давление в колонне	Па	300-340
5	Температура насадки: - внизу - середина - вверху	К	 1152-1176 1130-1154 1115-1137
6	Температура стакана дефлегматора		1160±5
7	Нагрузка колонны по пару	кг/(м^2·с)	0,751
8	Нагрузка колонны по расплаву		1,01
9	Концентрация гафния в кубовом расплаве	% мас.	1,12
10	Концентрация гафния в паре куба		1,22
11	Концентрация гафния в флегме		0,132
12	Концентрация гафния в верхней части колонны		0,19
13	Масса пара, поглощённого расплавом в насадке	кг	0,456
14	Фактор разделения по расплаву	-	8,5
15	Фактор разделения по пару	-	6,4

Анализ полученных результатов показывает, что процесс разделения в условиях опыта протекает в режиме абсорбции. На это указывает, во-первых, поглощение пара расплавом в насадке, а во-вторых, увеличение температуры во времени по всей высоте насадки. Увеличение температуры связано с адиабатичностью процесса и экзотермичностью взаимодействия фторидов циркония (гафния) с расплавом фтороцирконатов (фторогафнатов) калия [151, 162-164]. Из таблицы 4.6 также следует, что насадка сравнительно небольшой высоты (440 мм) обеспечивает значение фактора разделения, превышающее коэффициент разделения (п. 4.2.4.4). Под фактором разделения понимается отношение концентраций отделяемой примеси в потоках вещества до насадки и после неё [148].

Уравнения рабочих линий, найденные по результатам экспериментов, имеют вид:

$$y = 0{,}052 + 1{,}04 \cdot x, \qquad (4.41)$$

где концентрации выражены в массовых процентах. Уравнения равновесных линий получили с использованием известного соотношения, применимого для случая, когда $x << 100$, $y << 100$, имевшего место в данных опытах

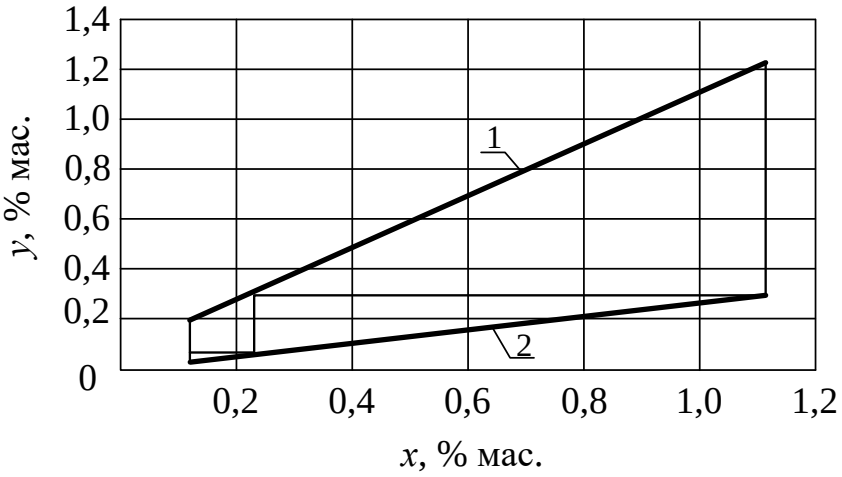
$$y = x / K_c', \qquad (4.42)$$

где K_c – коэффициент разделения, усреднённый по температуре и концентрации фторида калия.

Значение среднего коэффициента разделения определённого экспериментально в п. 4.2.3, и составляет (4,01±0,15).

По уравнениям (4.41) и (4.42) построена *y*-*x*-диаграмма описываемого процесса, которая изображена на рисунке 4.13.

Из полученных данных определены значения числа теоретических ступеней разделения и высоты эквивалентной теоретической ступени, которые составили: ЧТС = 1,3 и ВЭТС = 0,34 м. По методике, изложенной в работе [148], с использованием экспериментальных данных для оптимального 50 %-ого отбора и температуры 1100 К определено значение высоты насадки, способной обеспечивать снижение концентрации гафния в тетрафториде циркония с 2 до 0, 01 %, которая равна 1,6 м.



1 – рабочая линия; 2 – равновесная линия

Рисунок 4.13 – *y-x*-диаграмма процесса разделения тетрафторидов циркония и гафния в насадочной колонне с использованием фторида калия

4.3 Сорбционное разделение ТФЦ от ТФГ с использованием диоксида циркония

4.3.1 Термодинамика процесса

В развитие безводных способов нами впервые было предложено для разделения тетрафторидов циркония и гафния использовать активную насадку из диоксида циркония, пропуская пары исходного ТФЦ с ТФГ внутри слоя (рисунок 4.14, а) или над слоем (рисунок 4.14, б) диоксида циркония.

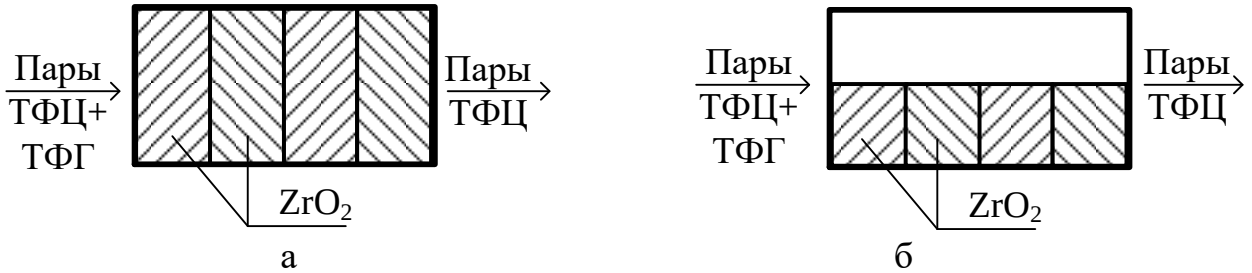


Рисунок 4.14 – Схемы взаимодействия паров ТФГ с диоксидом циркония

Тетрафторид гафния вступает в обменную реакцию с диоксидом циркония

$$ZrO_{2(тв)} + HfF_{4(пар)} \leftrightarrow HfO_{2(тв)} + ZrF_{4(пар)}. \quad (4.43)$$

Кроме реакции (4.43) в системе могут протекать реакции

$$ZrO_{2(тв)} + ZrF_{4(пар)} \leftrightarrow ZrO_xF_{4-2x(тв)}, \quad (4.43, а)$$

$$HfO_{2(тв)} + HfF_{4(пар)} \leftrightarrow HfO_xF_{4-2x(тв)}. \quad (4.43, б)$$

В инертной атмосфере оксифториды циркония разлагаются с образованием диоксида и тетрафторида циркония при температурах: оксифторид с x = 0,25 – выше 813 К; x = 0,63 – выше 823 К [168]; x = 0,75 – выше 833 К [169]; x = 1 – выше 873 К [170]. По данным работы [171], твёрдая фаза, образующаяся по реакции (4.43, а), начинает выделять парообразный ТФЦ при температуре 1023 К. Аналогично ведут себя оксифториды гафния, образующиеся по реакции (4.43, б). Исходя из этого следует, что при температурах выше 1023 К диоксид циркония будет селективно взаимодействовать с ТФГ. При этом гафний будет концентрироваться в твёрдой фазе (в диоксиде циркония), а цирконий – в паровой фазе, обеднённой по гафнию.

В таблице 4.7 представлены результаты термодинамического расчёта энергии Гиббса и коэффициента разделения в зависимости от температуры. При этом для реакции (4.43) коэффициент разделения приняли равным константе равновесия.

Таблица 4.7 – Зависимость энергии Гиббса и коэффициента разделения от температуры

Температура, К	$-\Delta G_T$, кДж/моль	Коэффициент разделения	Температура, К	$-\Delta G_T$, кДж/моль	Коэффициент разделения
700	40,71	1090	1050	42,84	135
750	40,92	709	1100	43,01	110
800	41,21	489	1150	43,26	92,4
850	41,55	358	1200	43,47	77,9
900	41,92	271	1250	43,72	67,2
950	42,26	211	1300	44,06	59,0
1000	42,55	167	-	-	-

Анализ данных, приведённых в таблице 4.7, показывает, что для реакции (4.43) энергия Гиббса в интервале температур (700-1300) К, т.е. в области темпе-

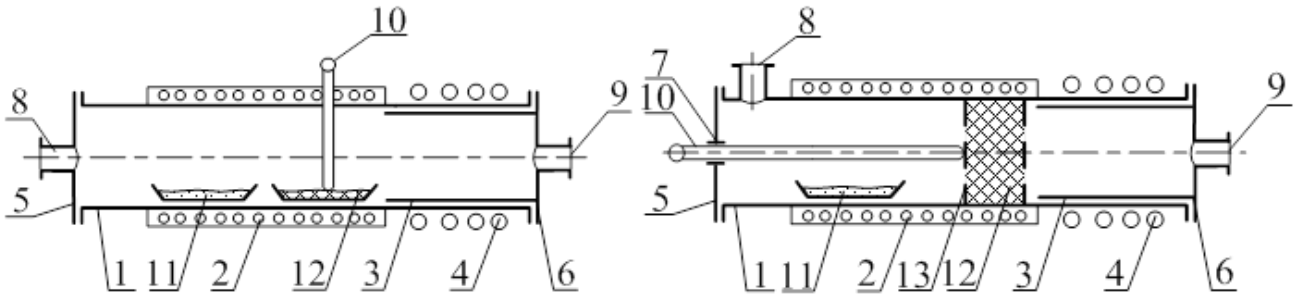
ратур сублимации тетрафторидов циркония и гафния при различных давлениях, имеет отрицательные значения.

Причём теоретическое значение коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния в этом процессе может достигать достаточно высоких значений, например, при температуре 1050 К он равен 135, и уменьшается с ростом температуры [235, 236].

С целью обоснования возможности разделения ТФЦ и ТФГ предложенным методом [174] были проведены исследования, результаты которых изложены ниже.

4.3.2 Описание установки и методики проведения экспериментов

Эксперименты проводили в цилиндрических аппаратах горизонтального исполнения, схемы которых показаны на рисунке 4.15.



1 – реторта; 2 – электропечь; 3 – десублиматор; 4 – охлаждающий змеевик; 5, 6 – крышка; 7 – ввод термопары; 8 – штуцер входа инертного газа; 9 – штуцер выхода инертного газа; 10 – термопара; 11 – исходный ТФЦ; 12 – диоксид циркония; 13 – сетка

Рисунок 4.15 – Схемы лабораторных сублиматоров для исследования процесса разделения тетрафторидов циркония и гафния с использованием ZrO_2

Аппараты условно разделены на три части: в левую часть помещали исходный тетрафторид циркония, содержащий гафний, в среднюю – насадку из диоксида циркония, в правой происходила десублимация продукта. Температуру контролировали с помощью хромель-алюмелевых термопар.

В условиях опыта (давление и температура), обеспечивающих сублимацию ТФЦ, содержащего ТФГ, смесь их паров пропускали над слоем или через слой

диоксида циркония. Пары́ обогащались по тетрафториду циркония, согласно уравнению (4.43), и десублимировались на охлаждаемой поверхности десублиматора. После окончания процесса и охлаждения аппарата, отбирали усреднённые пробы с десублиматора и диоксида циркония для определения содержания гафния. Анализ проб на гафний проводили флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом с применением дифференциального рентгеновского анализатора «ДАР-3», изготовленным в единичном экземпляре в НИИ интроскопии Томского политехнического университета. Содержание гафния в исходном тетрафториде циркония изменяли от 0,5 до 20,5 % мас. Диоксид циркония использовали реактивный, марки «Ч» [172], с содержанием гафния (0,01-0,07) % мас. в виде порошка, состоящего на 85,1 % фракции до 0,05 мм, 9,5 % – (0,05-0,063) мм, 4,8 % – (0,063-0,1) мм.

4.3.3 Полученные результаты и их обсуждение

4.3.3.1 Влияние высоты (длины) слоя диоксида циркония на коэффициент разделения

С целью экспериментальной проверки эффекта разделения тетрафторидов циркония и гафния при взаимодействии их паров с диоксидом циркония исследовали влияние высоты слоя диоксида циркония на коэффициент разделения K_p, определяемый по формуле:

$$K_p = \frac{x_0}{y_0}, \tag{4.44}$$

где x_0 – концентрация гафния в исходном тетрафториде, мас. %;

y_0 – концентрация гафния в десублимате, мас. %.

Опыты проводили по описанной выше методике при температуре слоя диоксида циркония (1030-1038) К и массе исходного тетрафторида 30,0 г.

Результаты проведённых экспериментов приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Зависимость эффективного коэффициента разделения от высоты слоя диоксида циркония

№ опыта	Высота слоя ZrO_2, мм	Концентрация гафния в исходном ТФЦ, мас. %	Концентрация гафния в десублимате, % мас.	Степень сублимации, %	Эффективный коэффициент разделения
простая сублимация					
1	0	1,58	1,20	93,52	1,32±0,18
через слой диоксида циркония					
2	18	1,58	0,08	96,13	1,98±0,20
3	21	2,17	1,15	97,20	2,09±0,18
4	35	1,01	0,68	97,43	2,96±0,26
5	53	2,01	0,53	98,13	3,79±0,30
над слоем диоксида циркония					
6	50	2,01	0,82	97,38	1,65±0,10
7	150	2,01	1,05	97,84	2,11±0,12

Анализ данных, приведённых в таблице 4.8, показывает, что эффективный коэффициент разделения ТФЦ от ТФГ выше при прохождении смеси паров через слой диоксида циркония по сравнению с этой же величиной при пропускании над слоем ZrO_2 (опыты 6 и 7) и при простой сублимации (опыт 1). Кроме того, с увеличением высоты слоя диоксида циркония эффективность разделения тетрафторидов циркония и гафния возрастает [239, 241].

4.3.3.2 Получение реакторного тетрафторида циркония

С целью экспериментальной проверки возможности получения данным способом тетрафторида циркония, соответствующего техническим условиям [173] на материал ядерной чистоты (содержание гафния не более 0,01 %), провели ряд опытов, заключающихся в многократном пропускании пара одного и того же образца ТФЦ массой 40,0 г через слой диоксида циркония высотой (18-24) мм и над его слоем длиной 20 мм при температуре (1073±5) К. В каждом опыте использовали новую навеску диоксида циркония. Результаты экспериментов приведены в таблице Д.9 и графически изображены на рисунке 4.16.

Анализ данных, приведённых в таблице Д.9 и на рисунке 4.16, показывает, что достаточно высокую степень очистки ТФЦ от гафния можно обеспечить,

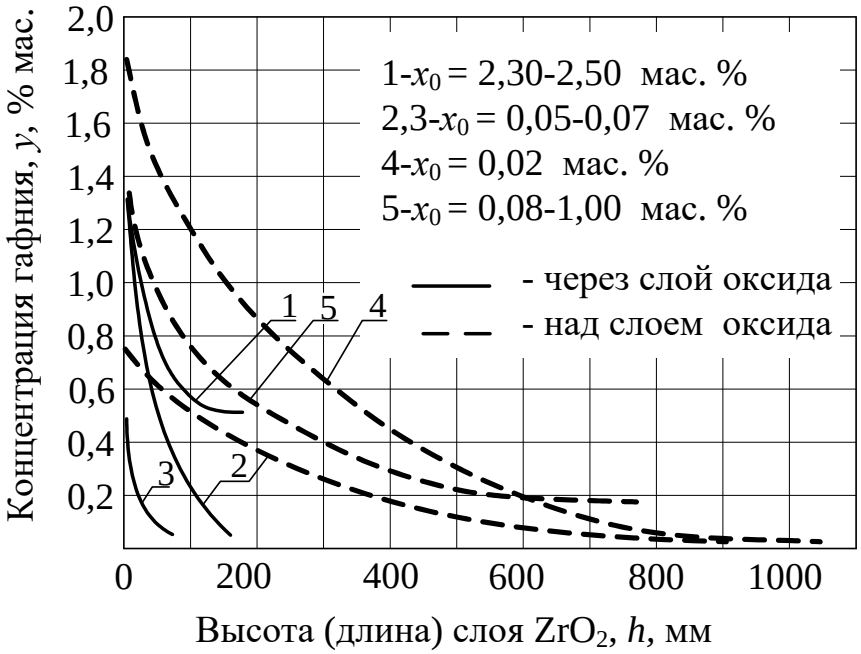


Рисунок 4.16 – Зависимость изменения содержания гафния в десублимате от суммарной высоты или длины слоя диоксида циркония при различной в нём исходной концентрации гафния

используя в качестве насадки диоксид циркония с низкой концентрацией гафния. При содержании гафния в диоксиде (2,30-2,50) мас. % и (0,8-1,0) мас. % графики зависимостей концентраций гафния в десублимате от высоты (кривые 1, 2) или длины (кривые 2, 5) слоя имеют горизонтальные участки и дальнейшего снижения концентрации гафния в десублимате не происходит. Это указывает на то, что в системе, при взаимодействии паровой и твёрдой фаз согласно уравнению химической реакции (4.43), устанавливается равновесие при взаимодействии паровой и твёрдой фаз. При использовании в качестве насадки диоксида циркония с меньшим содержанием гафния, содержание гафния в десублимате также снижается.

Тетрафторид циркония с концентрацией гафния, соответствующей техническим условиям на ZrF_4 ядерной чистоты, получали при использовании диоксида циркония, содержащего (0,02-0,03) мас. % гафния. Причём, в зависимости от организации процесса, для получения такого тетрафторида циркония его пары, изначально содержащие до 2,0 % гафния, необходимо пропустить через слой диоксида циркония высотой 140-150 мм или над слоем длиной 1000-1100 мм, а при со-

держании гафния 20,5 мас. % эта длина увеличивается до 2100 мм. Полученные результаты позволяют рассчитать толщину слоя диоксида циркония на единицу разделения. Так, при пропускании паров ТФЦ через диоксид циркония, его толщина составляет 3 мм на единицу разделения, а при пропускании паров ТФЦ над диоксидом циркония – 20,5 мм.

4.3.3.3 Равновесие системы ТФЦ $(ТФГ)_{(пар)}$-$ZrO_{2(тв)}$

С целью исследования равновесия в системе смесь паров тетрафторидов циркония и гафния-твёрдая оксидная фаза провели эксперименты по взаимодействию этих фаз с достижением значений их равновесных концентраций при различных температурах. При этом коэффициенты разделения определяли по формуле:

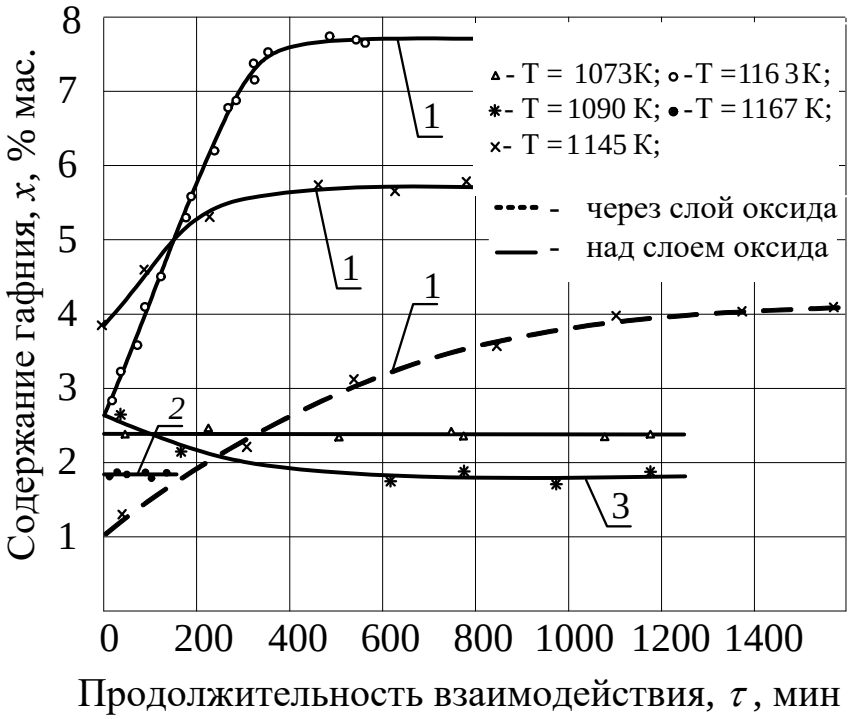
$$K_p = \frac{x \cdot (100 - y)}{y \cdot (100 - x)}, \qquad (4.45)$$

где x – концентрация гафния в оксидной фазе после опыта, мас. %;

y – концентрация гафния в десублимате, мас. %.

Полученные результаты приведены в таблице Д.10, а на рисунке 4.17 графически представлены результаты проведённых опытов.

На графиках наблюдаются три вида зависимости концентрации гафния в оксидной фазе от продолжительности пропускания через её слой паров тетрафторидов циркония и гафния. Для первого вида характерно наличие участка возрастания концентрации, что соответствует случаю, когда начальное содержание гафния в диоксиде меньше равновесного (кривые 1). Во втором случае концентрация не зависит от продолжительности взаимодействия фаз (кривая 2). Причиной этого является равенство начальной и равновесной концентраций гафния в диоксиде при данном содержании этого элемента в паре. Третий вид графиков имеет участок снижения концентраций (кривая 3). Это снижение происходит вследствие превышения значения начальной концентрации гафния в диоксиде над величиной равновесной концентрации этого металла в твёрдой фазе.



Начальная концентрация гафния в диоксиде циркония:
1 – меньше равновесной;
2 – равна равновесной;
3 – больше равновесной

Рисунок 4.17 – Зависимость содержания гафния в диоксиде циркония от продолжительности взаимодействия при различных условиях процесса

Все кривые на рисунке 4.17 имеют горизонтальный участок, который соответствует состоянию равновесия в системе. Максимальное содержание гафния в оксидной фазе – (7,60-7,74) мас. % и 4,06 мас. % получено при прохождении пара ТФЦ, содержащего (1,77-1,81) мас. % и (0,83-1,11) мас. % гафния, через и над слоем диоксида циркония, соответственно.

По результатам экспериментов, приведённых в таблице Б.10, построены графики на рисунке 4.18 и рассчитан равновесный коэффициент разделения в исследуемом интервале температур (1073-1167) К, который составляет (4,4±0,1).

Таким образом, предложен и экспериментально подтверждён безводный способ [174, 175] очистки тетрафторида циркония от гафния, заключающийся во взаимодействии пара тетрафторида гафния с диоксидом циркония. В данном процессе равновесный коэффициент разделения в интервале температур (1073-1167) К не зависит от температуры и равен (4,4±0,1). Тетрафторид циркония реакторной степени чистоты может быть получен за одну ступень разделения, для чего пары

исходного ТФЦ необходимо пропустить или через слой диоксида циркония высотой (140-150) мм или над слоем длиной (1000-1100) мм.

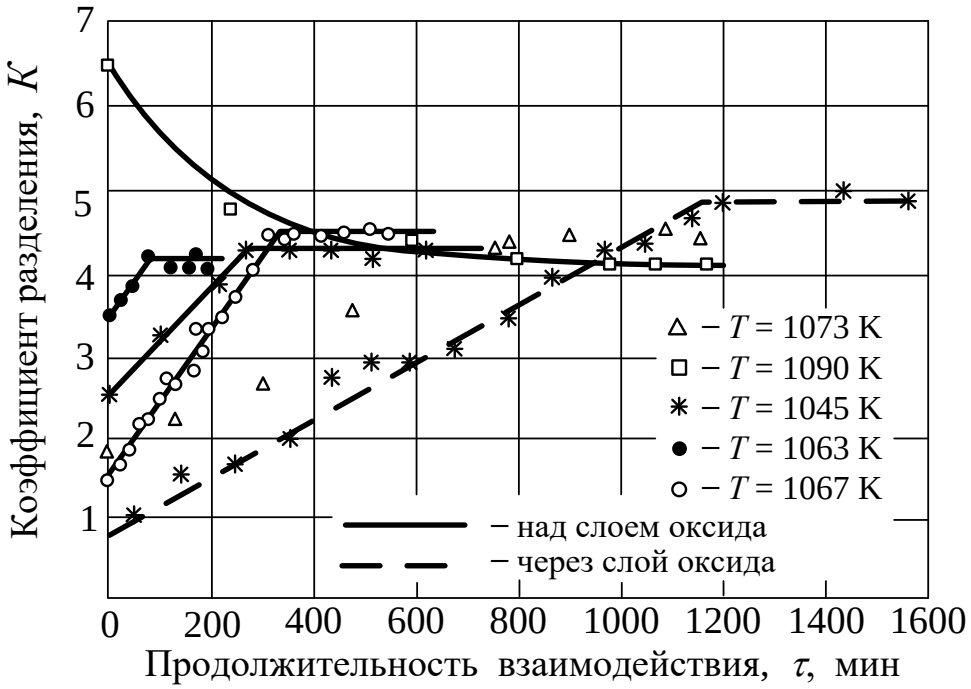


Рисунок 4.18 – Зависимость коэффициента разделения от времени взаимодействия фаз при различных температурах и организации процесса

4.3.4 Расчёт разделительного каскада

Полученные результаты экспериментов и найденное значение равновесного коэффициента разделения позволяют:

- во-первых, по формуле (4.45) установить, что для получения тетрафторида циркония, содержащего менее 0,01 % мас. гафния необходим диоксид циркония с концентрацией этой примеси не более 0,03 % мас.;

- во-вторых, рекомендовать рассматриваемый способ разделения для получения гафния, очищенного от циркония. С этой целью необходимо обогащённый по гафнию диоксид циркония направить на следующую ступень разделения, в которой твёрдая фаза должна взаимодействовать с паром тетрафторида гафния, с начальным содержанием циркония не более 0,1 % мас. Такой тетрафторид гафния может быть получен фторированием элементным фтором диоксида циркония,

обогащённого по гафнию и выходящего после ступени разделения тетрафторида циркония от гафния. Часть этого тетрафторида должна отбираться в качестве готового гафниевого продукта [230, 244].

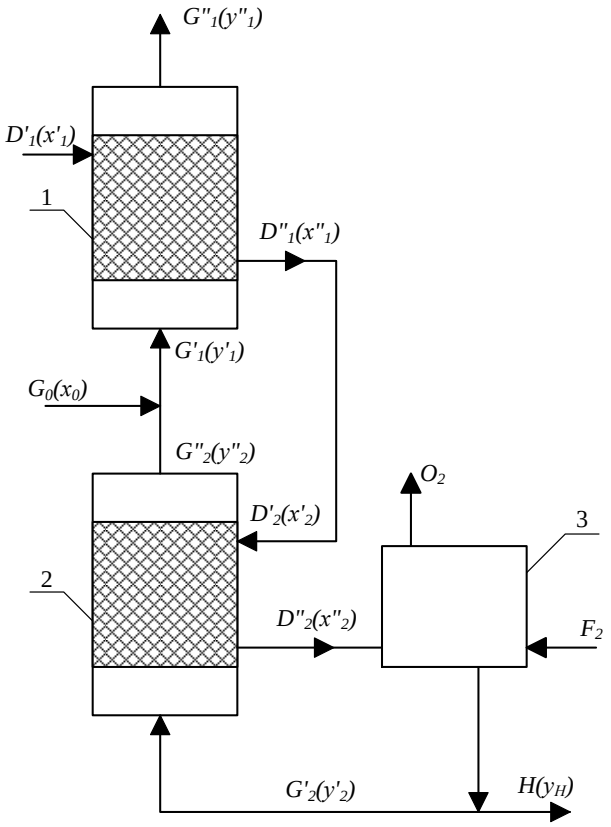
С целью проверки возможности получения из диоксида циркония диоксида гафния с концентрацией гафния близкой к 100 %, через слой диоксида циркония с начальной концентрацией 0,2 % мас. при температуре 1147 К и остаточном давлении (370±30) Па пропускали пар тетрафторида гафния, содержащего 0,066 % мас. циркония. Через каждые 170 мин. взаимодействия наблюдались следующие значения содержания гафния в твёрдой фазе (% мас.): 54,8; 81,3; 91,9; 96,8; 99,95.

Потребность в диоксиде циркония и оборотном диоксиде гафния можно определить, рассчитав технологический каскад аппаратов и используя экспериментально найденное значение равновесного коэффициента разделения.

На рисунке 4.19 показана схема такого технологического каскада для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния. Каскад состоит из первого контактного аппарата 1, предназначенного для очистки тетрафторида циркония от гафния (аппарат заполнен насадкой из диоксида циркония с начальным содержанием гафния не более 0,08 %), второго контактного аппарата 2 для концентрирования гафния (с насадкой, поступающей из первого аппарата), аппарата 3 для фторирования насадки после ступени концентрирования.

Направление потоков в каскаде осуществляется следующим образом. Исходные ТФЦ и ТФГ в виде парогазовой смеси подают в первый контактный аппарат 1, где исходный ТФЦ контактирует с диоксидом циркония и очищается от ТФГ. Очищенный тетрафторид циркония направляют в десублиматор (на схеме не показан) на улавливание, а диоксид циркония уже с повышенным содержанием диоксида гафния подают во второй контактный аппарат 2. Здесь происходит концентрирование гафния в насадке при её взаимодействии с парами тетрафторида гафния, поступающего из фторатора 3. Затем, насадку в виде диоксида гафния направляют в аппарат для фторирования, где она взаимодействует с газообразным фтором до образования тетрафторида гафния по уравнению

$$HfO_2 + 2F_2 = HfF_4 + O_2. \qquad (4.46)$$



1- ступень очистки тетрафторида циркония от гафния;

2- ступень концентрирования гафния;

3- ступень фторирования;

x- концентрация гафния в диоксиде;

y- концентрация гафния в тетрафториде

Рисунок 4.19 – Схема технологического каскада для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния

Часть образовавшегося ТФГ в парообразном состоянии возвращается во второй контактный аппарат, а другая часть является готовым продуктом для получения металлического гафния. Для первоначального запуска каскада в аппарат для фторирования 3 загружают дополнительно произведённый тетрафторид гафния.

Расчёт каскада приведён в работе [176] по методике, изложенной в работе [177], со следующими исходными данными:

1) движение фаз осуществляют противотоком;

2) концентрация гафния составляет:

- в исходном ТФЦ – 2,0 %;

- в очищенном ТФЦ – 0,01 %;

- в исходном диоксиде – 0,02 %;

- в конечном диоксиде – 99,0 %.

Содержание гафния в потоках каскада определяли по уравнению (4.45) для расчёта коэффициента разделения.

Массовые потоки всех материалов определяли из уравнения материального баланса для массообменных аппаратов. При этом расход продуктов выражали через массы металлических циркония и гафния.

Уравнение, отражающее баланс общей массы циркония и гафния на *i*-той ступени, имеет вид

$$G_i' + D_i' = G_i'' + D_i'', \tag{4.47}$$

где G_i', G_i'' и D_i', D_i'' – потоки циркония и гафния, содержащиеся в тетрафториде и диоксиде, поступающие и покидающие каскад, соответственно.

Уравнение материального баланса по гафнию имеет вид:

$$y_i' \cdot G_i' + x_i' \cdot D_i' = y_i'' \cdot G_i'' + x_i'' \cdot D_i'', \tag{4.48}$$

где y_i', x_i', y_i'', x_i'' – концентрация гафния в соответствующих потоках, выраженная в массовых долях.

Так как диоксид циркония и тетрафторид гафния вступают в реакцию (4.43) в эквимолярных соотношениях, то можно записать это выражение

$$D_i' \cdot (1 - x_i') - D_i'' \cdot (1 - x_i'') = (G_i' \cdot y_i' - G_i'' \cdot y_i'') \cdot \frac{A_1}{A_2}, \tag{4.49}$$

где A_1, A_2 – атомные массы циркония и гафния, соответственно.

Решая систему уравнений (4.47-4.49), находим:

1) для первой ступени очистки циркония от гафния, в которой $x_1' = y_1''$:

$$G_1' = \frac{1 - x_1' \cdot [1 - (A_1 / A_2)]}{1 - y_1' [1 - (A_1 / A_2)]} \cdot G_1'', \tag{4.50}$$

$$D_1'' = \frac{y_1' - x_1'}{x_1'' - x_1'} \cdot G_1'; \tag{4.52}$$

2) для второй ступени концентрирования гафния, в которой $x_2'' = y_2'$:

$$G_2' = \frac{1 - y_2'' \cdot [1 - (A_1 / A_2)]}{1 - y_H [1 - (A_1 / A_2)]} \cdot G_2'', \quad (4.53)$$

$$G_2'' = \frac{x_2' - y_H}{y_2'' - y_H} \cdot D_2', \quad (4.54)$$

где y_H – концентрация гафния в тетрафториде гафния, очищенным от циркония.

Остальные расходы можно определить по уравнению (4.47) с использованием уравнений деления потока:

1) для гафниевого концентрата

$$D_2'' = H + G_2'; \quad (4.55)$$

2) для тетрафторида циркония

$$G_1' = G_0 + G_1'', \quad (4.56)$$

$$G_2' = G_0 + G_2'',$$

где G_0 – поток исходного тетрафторида циркония;

H – поток готового гафниевого концентрата.

Значения расходов, определённые по уравнениям (4.47), (4.51-4.56) и выраженные в отношениях к потоку циркония в очищенном тетрафториде циркония (G_i''), приведены в таблице 4.9.

Анализ результатов расчётов, приведённых в таблице 4.9, показывает, что предлагаемый технологический каскад [178] для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния за одну ступень позволяет получить:

- тетрафторид циркония с содержанием гафния 0,01 мас. % из исходного ТФЦ с концентрацией гафния 2,0 мас. %;

- гафниевый концентрат с содержанием более 99 % гафния.

Кроме того, разделительный каскад, являясь безотходным производством, позволяет дополнительно утилизировать другие отходы циркониевого производства, каковым является диоксид циркония.

Таблица 4.9 – Результаты расчёта разделительного каскада

Обозначение величины	Ступень очистки тетрафторида циркония от гафния	Ступень концентрирования гафния
G_0	0,7816	-
y_0	2,00	-
G_1'	1,0098	0,4380
y_1'	2,00	99,00
G_i''	1,00	0,2282
y_i''	0,02	2,00
D_i'	0,2341	0,2438
x_i'	0,02	8,22
D_i''	0,2438	0,4536
x_i''	8,22	99,00
H	-	0,0164
y_H	-	99,00

4.3.5.Кинетика процесса разделения тетрафторидов циркония и гафния

Полученные данные (таблица Д.10) позволяют определить скорость достижения равновесия реакции (4.43) при различных температурах и давлении (50-100) Па. Для этого данные таблицы Б.10 были обработаны по уравнению

$$K' - K_p = k \cdot (\tau' - \tau), \qquad (4.57)$$

где K' – равновесное значение коэффициента разделения;

τ' – время достижения равновесия, с;

k – эмпирическая константа, зависящая от температуры, $с^{-1}$.

Уравнение (4.57) вытекает из линейного характера зависимости коэффициента разделения от температуры (см. рисунок 4.20). Статистической обработкой экспериментальных данных найдены значения эмпирической константы скорости для различных температур эксперимента:

- 1073 К – $k = (5{,}6 \pm 0{,}52) \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$;

- 1145 К – $k = (1{,}24 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-4}$; $с^{-1}$;

- 1163 К – $k = (1{,}36 \pm 0{,}39) \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$;

- 1167 К – $k = (1{,}68 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$,

которые удовлетворительно линеаризуются в координатах $\ln k = f(1000/T)$ (рисунок 4.20).

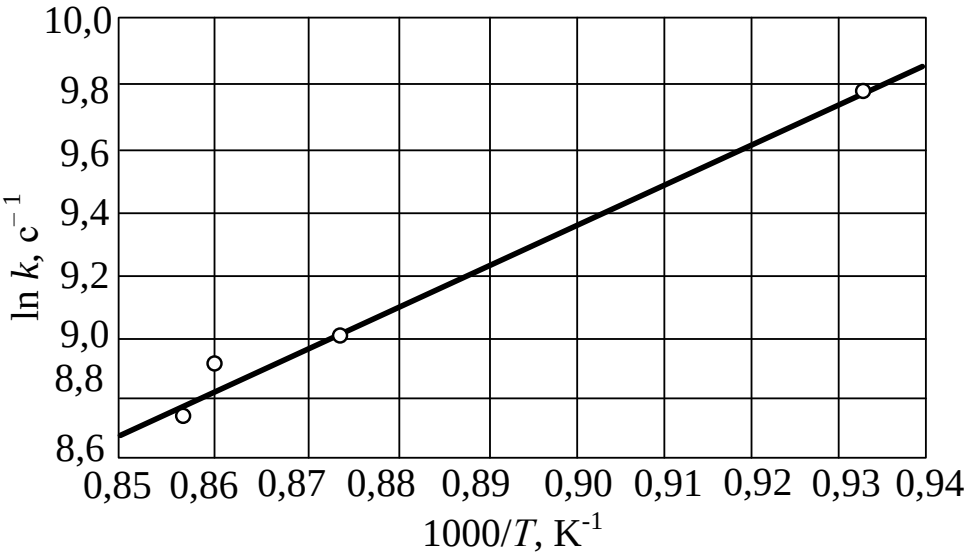


Рисунок 4.20 – Зависимость логарифма константы скорости взаимодействия ТФЦ с диоксидом циркония от относительной температуры

В результате математической обработки получено уравнение

$$\ln k = 2{,}80 \cdot \frac{13500}{T}, \qquad (4.58)$$

с помощью которого, используя найденное ранее значение равновесного коэффициента разделения, получена формула для расчёта времени, τ', установления равновесия

$$\tau' = 0{,}061 \cdot \left[4{,}4 - \frac{x_0 \cdot (100 - y_0)}{y_0 \cdot (100 - x_0)} \right] \cdot \exp\left(\frac{13500}{T}\right), \qquad (4.59)$$

где x_0, y_0 – концентрации гафния в исходных диоксиде и тетрафториде циркония, соответственно, % мас.

Случай, имеющий наибольшее практическое значение, когда $x_0 = 0{,}02$ и $y_0 = 2{,}0$ % мас., представлен на рисунке 4.21.

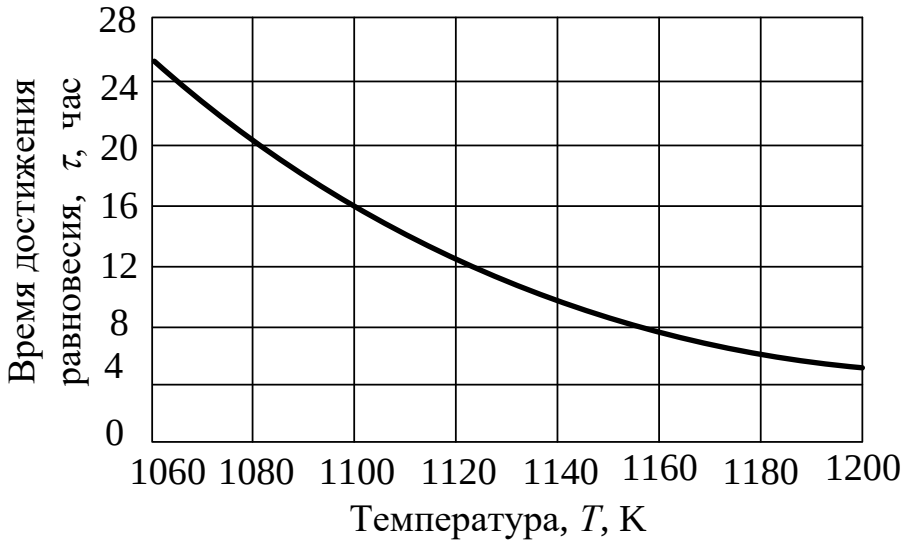


Рисунок 4.21 – Зависимость времени достижения системой равновесия от температуры при x_0 = 0,02 % мас. и y_0 = 2,0 % мас.

Из рисунка 4.21 следует, что для уменьшения времени достижения равновесия в системе диоксид циркония-ТФЦ, необходимо увеличивать температуру. Её целесообразно, по-видимому, поддерживать в пределах (1140-1170) К, т.к. выше 1170 К возникнут трудности, связанные с коррозионной стойкостью конструкционных материалов оборудования, а ниже 1140 К – часть тетрафторида циркония будет концентрироваться на диоксиде, образуя, согласно уравнению (4.43, а), оксифториды.

С целью исследования динамики насыщения диоксида циркония гафнием была поставлена серия экспериментов. Опыты проводили на установке, описанной в пункте 1.2.1.2, в сублимационных аппаратах, показанных на рисунке 4.15. Отличие заключалось в том, что диоксид циркония загружали в аппарат по секциям. Каждая секция была отделена от другой: при фильтрации пара через слой диоксида – никелевой сеткой, а при прохождении пара над слоем диоксида – последний размещали в несколько никелевых лодочек. Масса диоксида в каждой секции или лодочке составляла 10 г. Анализ диоксида на содержание гафния осуществляли в случае прохождения пара над слоем диоксида после каждого опыта, а в случае фильтрации через слой – периодически через определённое время для

каждой секции отдельно. Результаты исследований приведены в таблицах Д.11 и Д.12 и графически изображены на рисунках 4.22 и 4.23.

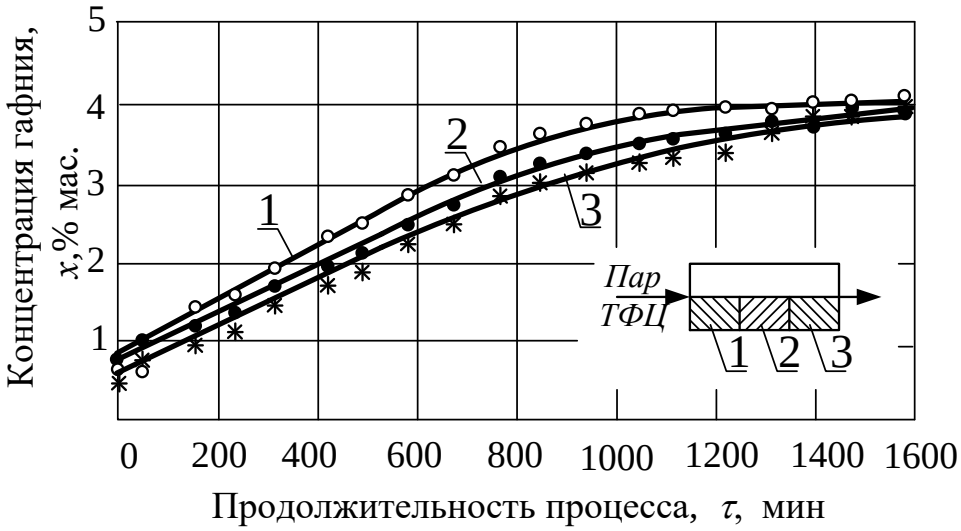
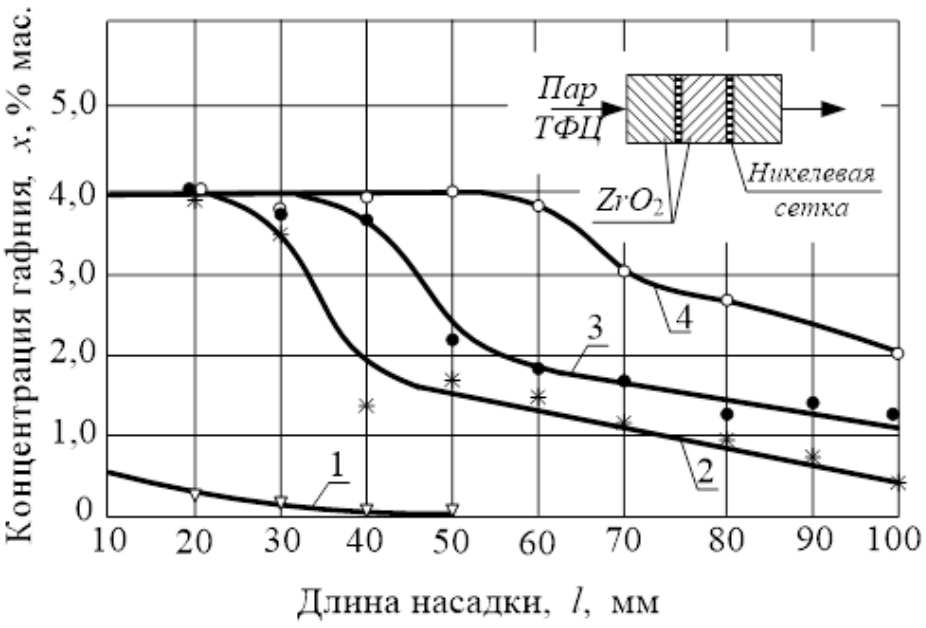


Рисунок 4.22 – Зависимость концентрации гафния в диоксиде циркония от продолжительности процесса при прохождении пара ТФЦ над слоем



Масса прошедшего пара ТФЦ: 1 – 20 г; 2 – 420 г; 3 – 680 г; 4 – 800 г

Рисунок 4.23 – Зависимость концентрации гафния по длине насадки из диоксида циркония при прохождении через него пара ТФЦ различной массы

Анализ полученных результатов показывает, что и в том и в другом случаях в системе через 1200-1300 минут устанавливается равновесие, и часть слоя насад-

ки перестаёт выполнять разделительные функции. Начиная с этого момента, в результате постепенного насыщения гафнием последующих слоёв диоксида циркония кривая распределения содержания гафния в диоксидах перемещается в направлении, параллельном оси абсцисс (рисунки 4.22 и 4.23). Полученные результаты, в первом приближении, свидетельствуют о подобии процессов разделения на диоксиде циркония и сорбции. Это даёт возможность уравнения, выведенные для описания сорбционных процессов (уравнения Шилова, Мекленбурга, Майкелса [179]), использовать и для описания процессов разделения на диоксиде.

Опытно-промышленные испытания способа разделения тетрафторида циркония от гафния на диоксиде циркония проводили на ПО «Приднепровский химический завод». На аппарате типа «Приток-3» с использованием диоксида циркония был получен тетрафторид циркония с содержанием гафния менее 0,01 % мас. [114]. На способ получен патент РФ №2457265 [174].

Выводы

1 Предложен и разработан способ разделения тетрафторидов циркония и гафния из расплава фторида калия, который не разлагается при температурах до 1273 К и при этом имеет низкую упругость паров.

При неравновесной перегонке тетрафторидов циркония и гафния из расплава фторида калия, коэффициент разделения не является постоянной величиной, а возрастает с увеличением концентрации фторида калия в расплаве.

Для обеспечения квазиравномерности испарения необходимо поддерживать параметры процесса: продолжительность предварительного сплавления компонентов смеси – не менее 3 часов; скорость испарения – не более 1,5 г/(м^2·с). При концентрации фторида калия (0,47±0,03) мас. долей коэффициент разделения имеет максимальное значение, равное 4,9 при температуре 950 К; с увеличением температуры до 1150 К коэффициент разделения уменьшается до 4,3.

Получено трёхпараметрическое уравнение позволяющее определить коэффициент разделения для процесса однократного испарения при любых значениях степени испарения и начальной концентрации фторида калия.

$$K_p = \frac{[b_0 + b_1 \cdot x_p^0 - a_1 \cdot (x_p^0)^2] \cdot [1 - \alpha \cdot (1 - x_p^0)]}{(1 - x_p^0) \cdot (b_0 + a_1 \cdot (x_p^0)^2 - \alpha \cdot b_0 \cdot (1 - x_p^0)}.$$

Использование расплавов фторидов обеспечивает бóльшую эффективность разделения циркония и гафния, чем с применением хлоридов, т.к. при перегонке тетрахлоридов циркония и гафния с использованием хлоридов щелочных металлов коэффициент разделения не превышает величины 1,3.

При перегонке в насадочной колонне процесс разделения протекает в режиме абсорбции. Значение среднего коэффициента разделения составляет (4,01±0,15). При оптимальном 50 %-ом отборе, температуре 1100 К и высоте насадки 1,6 м насадочная колонна обеспечивает снижение концентрации тетрафторида гафния в тетрафториде циркония с 2 до 0, 01 %.

2 Предложен и разработан высокоэффективный способ разделения тетрафторидов циркония и гафния, заключающийся в селективном взаимодействии паров этих веществ с диоксидом циркония. Равновесный коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния в процессе с использованием диоксида циркония в интервале температур (1073-1167) К не зависит от температуры и равен (4,4±0,1). Тетрафторид циркония реакторной степени чистоты может быть получен за одну ступень разделения. Для этого его пары необходимо пропустить через слой диоксида циркония высотой 140-150 мм или над слоем длиной 1000-1100 мм. При этом толщина слоя диоксида циркония на единицу разделения составила: при пропускании паров ТФЦ через слой – 3 мм, а при пропускании паров ТФЦ над слоем – 20,5 мм. Установлено подобие механизма процессов разделения и сорбции. На способ получен патент РФ №2457265.

Способ разделения тетрафторида циркония от гафния на диоксиде циркония рекомендован к промышленному внедрению.

3 Предложен и рассчитан двуступенчатый технологический каскад для разделения тетрафторидов циркония и гафния с использованием диоксида циркония, позволяющий получать тетрафторид циркония с 0,01 %-ным содержанием тетрафторида гафния и тетрафторид гафния, с менее 1,0 %-ным содержанием тетрафторида циркония за одну ступень обогащения и операцию фторирования. На конструкцию технологического каскада получен патент РФ № 2434957.

5 Разработка сублимационно-десублимационного оборудования для процесса очистки тетрафторидов циркония и гафния

5.1 Требования, предъявляемые к оборудованию

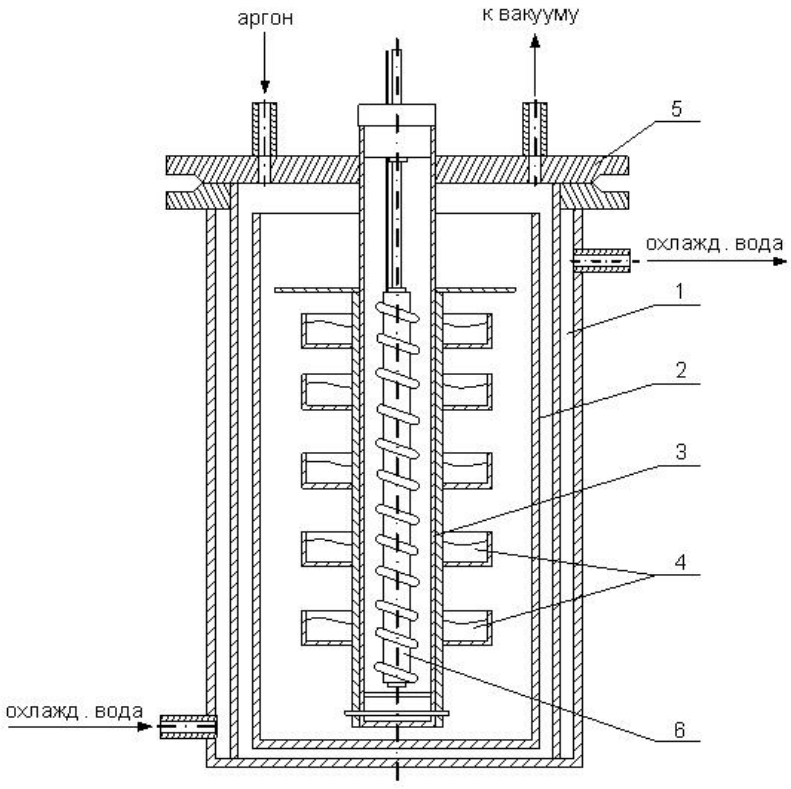
Каждая новая технологическая разработка требует проектирования нестандартизированного оборудования, имеющего свои специфические особенности. Это относится и к «сухой» фторидной технологии получения циркония и гафния, где одним из этапов является сублимационно-десублимационное разделение тетрафторидов этих веществ. Анализ литературных источников [67, 180] показал, что в настоящее время отсутствует какое-либо оборудование, пригодное для проведения этого процесса в промышленных условиях. Основными причинами такого положения являются тяжёлые условия работы оборудования, обусловленные требуемыми параметрами процесса: высокая температура (более 1183 К), коррозионно-активная среда (фтор, фтороводород, фториды) и другое. Так, при разделении тетрафторидов циркония и гафния на диоксиде циркония порошкообразный диоксид циркония, обогащённый по гафнию с концентрацией равной равновесной, должен выводиться из аппарата, а с противоположной стороны в аппарат должен поступать «свежий» диоксид циркония. Кроме того, в конструкции надо учитывать ряд дополнительных условий и требований, а именно: должна обеспечиваться максимальная степень сублимации ТФЦ при минимальном времени пребывания его в аппарате, аппарат должен работать под разрежением или с использованием инертного газа-носителя, необходимо осуществлять противоточный способ относительного движения фаз, аппарат должен быть компактным и высокопроизводительным. При этом необходимо обеспечить достаточную надёжность и герметичность установки в присутствии коррозионно-активной среды и высокой температуры. Основные принципы, которых придерживались при разработке конструкции аппарата, были следующие: корпус должен иметь простую форму, минимальное количество или полное исключение

трущихся частей и узлов, подверженных нагреву, реакционные зоны (сублимации, разделения, десублимации) должны быть на минимальном расстоянии друг от друга, простота обслуживания установки.

5.2 Обзор сублимационно-десублимационных аппаратов

Предлагаемый обзор конструкций сублимационных аппаратов составлен в хронологическом порядке и конструкция каждого из рассматриваемых аппаратов учитывает специфику процесса сублимации для конкретно заданного продукта в соответствии с задачей, поставленной при конструировании.

Для очистки тетрафторида циркония от различных примесей путём вакуумной сублимации был разработан аппарат периодического действия [181], показанный на рисунке 5.1.



1 – корпус; 2 – десублиматор; 3 – сублиматор; 4 – тарелки с очищаемым материалом; 5 – крышка аппарата; 6 – электронагреватель

Рисунок 5.1 – Вакуумный сублимационный аппарат для очистки веществ

Корпус 1 сублимационного аппарата снабжён водяной рубашкой. Десублиматор 2 в виде стакана, установлен на минимальном расстоянии от внутренней поверхности охлаждаемого корпуса аппарата. Сублиматор 3 выполнен в виде трубы из жаропрочной стали с установленными на ней тарелками 4, на которые загружают исходный очищаемый продукт. Сублиматор крепится к крышке 5 аппарата. Внутри сублиматора установлен съёмный электронагреватель 6. Посредством термопары, внутри аппарата, контролируют температуру продукта на тарелке в средней части сублиматора. Давление в аппарате контролируют мановакуумметром.

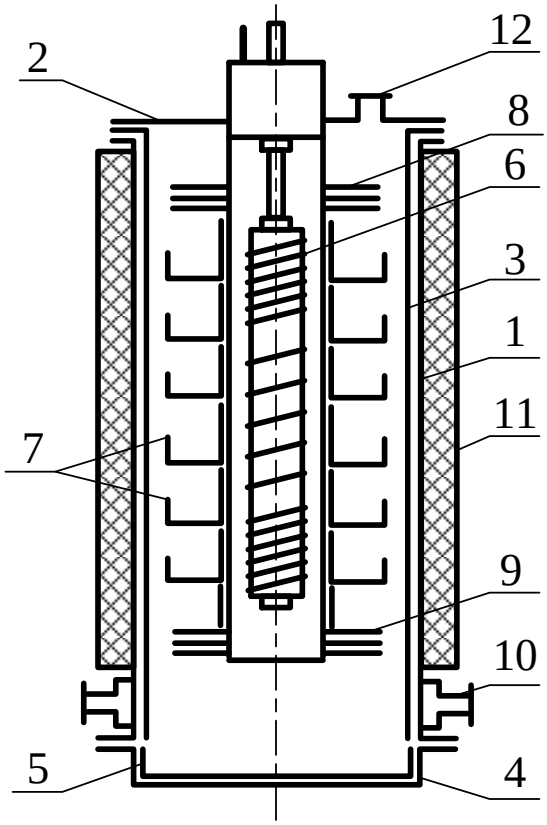
Загруженный и плотно закрытый аппарат вакуумируют и нагревают до (500-550) ^{0}C. Затем аппарат заполняют инертным газом. После этого температуру в сублиматоре доводят до рабочей (750-800) ^{0}C, аппарат снова вакуумируют и проводят процесс сублимации. После окончания процесса отключают нагрев, аппарат заполняют инертным газом до атмосферного давления. Охладив сублиматор, снимали крышку вместе с сублиматором и из корпуса извлекали десублиматор с продуктом. Десублимат снимают со стенок десублиматора ударным способом, а из тарелок сублиматора удаляли несублимируемый остаток. Затем процесс повторялся.

Недостаток аппарата: периодический режим работы с использованием ручного труда при загрузке и разгрузке продуктов.

Сублимационный вакуумный аппарат [182], показанный на рисунке 5.2, предназначен для получения веществ высокой степени чистоты, например тетрафторида циркония.

Десублимат собирался в нижней части десублиматора 3 напротив охлаждающей рубашки 10. После окончания сублимации десублимат снимали путём ударного воздействия и он собирался в приёмнике продукта 5, а для удобства выгрузки предусмотрено съёмное днище 4.

Недостаток аппарата: периодический режим работы с использованием ручного труда при извлечении несублимируемого остатка с тарелей и загрузке.

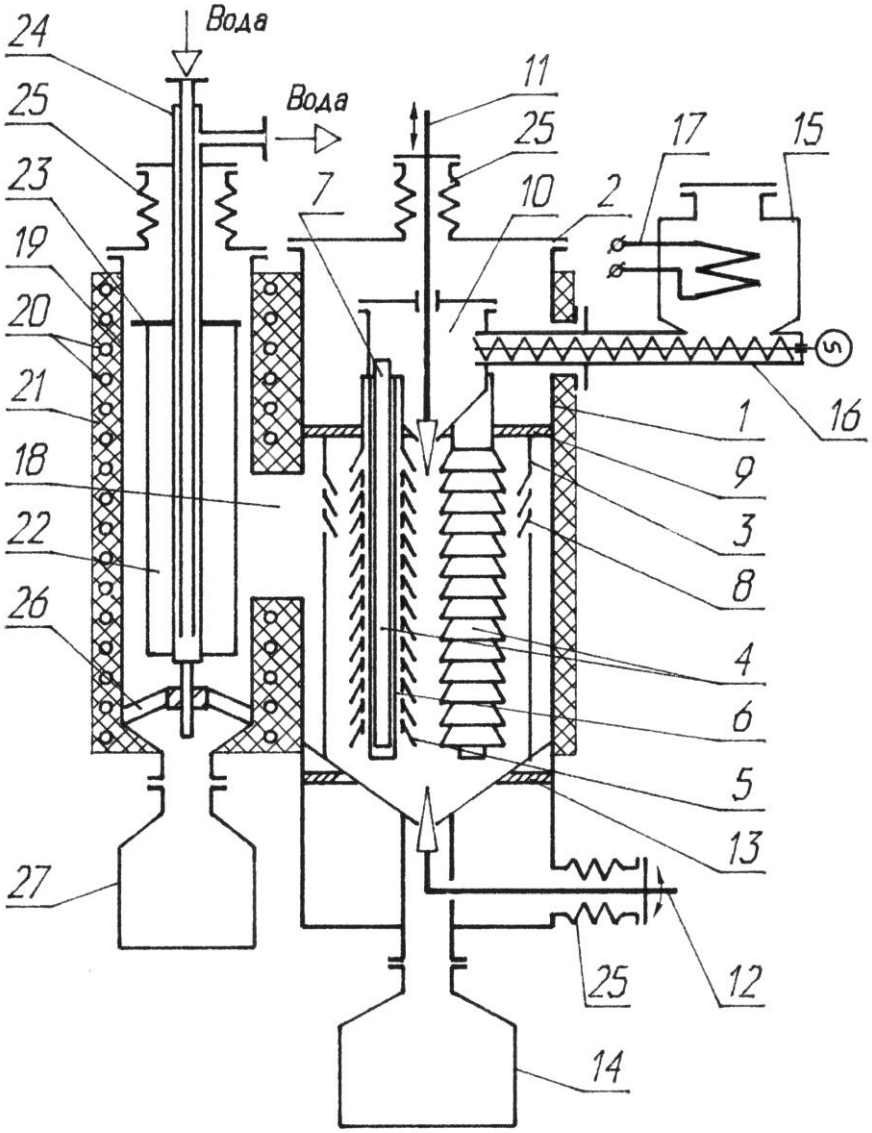


1 – корпус; 2 – крышка; 3 – десублиматор; 4 – съёмное днище; 5 – приёмник продукта; 6 – нагреватель; 7 – съёмные тарели; 8, 9 – тепловые экраны; 10 – охлаждающая рубашка; 11 – теплоизоляция; 12 – патрубок для вакуумирования

Рисунок 5.2 – Сублимационный вакуумный аппарат для очистки веществ

С целью увеличения производительности аппарата за счёт непрерывности ведения процесса был разработан сублимационный аппарат, для получения высокочистого тетрафторида циркония, показанный на рисунке 5.3 [183].

Аппарат имеет раздельные камеры сублимации и десублимации. Сублимационная камера состоит из загрузочного узла 10, разгрузочного устройства 12, цилиндрического корпуса 3 и конического днища 13. На внутренней верхней части корпуса установлены три конусных козырька 8, под которыми расположены отверстия для выхода пара из сублимационной камеры в десублимационную. В сублиматоре установлены четыре секционных испарителя 4 для рассредоточенного нагрева сублимируемого вещества. Нагрев обеспечивают нагревателями расположенными коаксиально в каждом испарителе. Стенки десублимационной камеры 19 обогревают снаружи нагревателями 20. Десублимация паров происходит на



1 – корпус; 2 – крышка; 3 – корпус сублиматора; 4 - испаритель; 5 – обечайки; 6 – трубчатый корпус; 7 – нагреватель; 8 – конусные обечайки; 9 – нижняя крышка; 10 – узел загрузки; 11, 12 – затвор; 13 – днище; 14 – бункер для остатка; 15 – загрузочный бункер; 16 – шнек; 17 – подогреватель; 18 – паропровод; 19 – конденсатор; 20 – обогреватель; 21 - теплоизоляция; 22 – насадка; 23 – крышка; 24 – узел охлаждения; 25 - сильфоны; 26 – упор; 27 – бункер для продукта

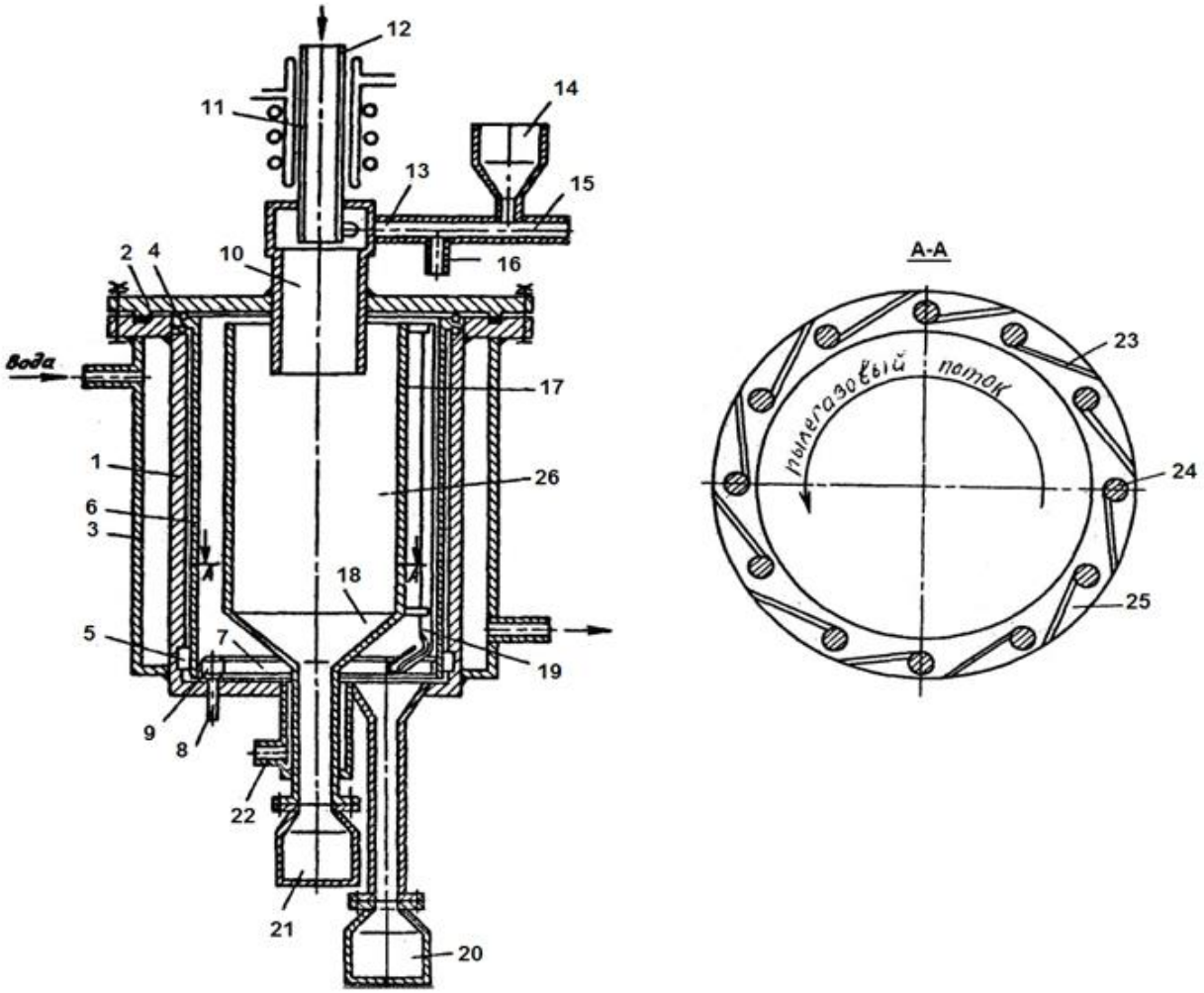
Рисунок 5.3 – Сублиматор для получения высокочистого тетрафторида циркония

конденсационной насадке 22 с водяным охлаждением. Съём десублимата производят путём ударного встряхивания насадки об упор 26. Конечный продукт собирается в бункере 27.

Недостаток аппарата: невозможность контролировать процесс сублимации продукта между испарителями, динамические нагрузки на корпус аппарата при ударном встряхивании.

Исходный продукт в сублиматорах можно нагревать плазмообразными газами. Этот способ известен и широко применяется на практике [184].

Конструкция сублимационного аппарата [185], показанного на рисунке 5.4, обеспечивает непрерывность работы за счёт нагревания исходного сыпучего фторида редких металлов ионизированным газом (плазмой).



1 – корпус; 2 – крышка; 3 – охлаждающая рубашка; 4, 5 – опоры; 6 – экран; 7 – зубчатое колесо; 8 – вал; 9 – шестерня; 10 – камера смесительная; 11 – плазмотрон; 12, 13, 15, 16, 22 – патрубки; 14 – бункер загрузки; 17 – пылеотбойник инерционный; 18 – воронка приемная; 19 – скребок; 20, 21 – бункер; 23 – пластины; 24 – стержни; 25 – кольца; 26 – камера сублимационная

Рисунок 5.4 – Плазменный сублимационный аппарат непрерывного действия

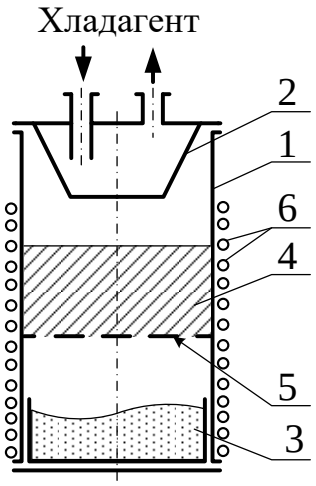
Аппарат содержит корпус 1 с крышкой 2 и охлаждающей рубашкой 3. Коаксиально корпусу, в опорах 4 и 5 установлен вращающийся конденсационный экран 6, выполненный в виде цилиндрической обечайки, в нижней части которого расположено зубчатое колесо 7. Вращение экрана 6 производится приводом (на рис. не показан) через вал 8, ведущую шестерню 9 и зубчатое колесо 7. Экран установлен с зазором между ним и внутренней стенкой корпуса аппарата. На крышке 2 установлена смесительная камера 10 соосно с плазмотроном 11 и патрубком 12 для подачи плазмообразного газа. Патрубок 13 для подачи исходного материала установлен тангенциально в верхней части смесительной камеры. Материал подают в аппарат посредством транспортирующего газа через патрубок 15. Бункер 14 предназначен для загрузки исходного материала. Регулирование температуры в аппарате производят путём изменения расходов транспортирующего газа и дополнительного газа, вводимого через патрубок 16. Нижняя часть смесительной камеры 10 установлена внутри инерционного пылеотбойника 17, размещенного по оси аппарата и опирающегося на приёмную воронку 18. На внешней поверхности пылеотбойника неподвижно установлен скребок 19 для съёма десублимата с экрана в бункер 20. Бункер 21 предназначен для сбора твёрдых несублимируемых примесей. Патрубок 22 предназначен для выхода газов из аппарата. Пылеотбойник выполнен в виде пластин 23, перекрывающих друг друга и установленных на стержнях 24 и закреплённых в кольцах 25. Направление движения обрабатываемого материала показано стрелкой. Внутри пылеотбойника 17 образована сублимационная камера 26.

При работе аппарата поток плазмы при температуре (4500-5000) К из плазмотрона 11 поступает в смесительную камеру 10. В неё же через патрубок 13 подают смесь исходного материала и транспортирующего газа. Патрубок 13 установлен тангенциально, и поступающий материал движется вдоль стенок смесительной камеры, в центральной части смесительной камеры смешивается с плазмой и разогревается. При дальнейшем движении обрабатываемый материал уже в виде смеси пара и частиц несублимированных примесей попадает в сублимационную камеру 26, образованную полостью пылеотбойника и разделяется на два

потока. Один поток, состоящий из паров целевого продукта и несущего газа, проходит через щели инерционного пылеотбойника 17 и продукт десублимируется на экране 6, который медленно вращается в опорах 4 и 5. Неподвижный скребок 19 срезает с экрана десублимат, который ссыпается в бункер 20. Второй поток, состоящий из ионизированного газа и несублимируемого остатка, перемещается вниз аппарата по спирали вдоль стенки пылеотбойника до воронки 18. Остатки собираются в бункере 21, а отработанный теплоноситель и транспортирующий газ выводят через патрубок 22.

Недостаток аппарата: высокая температура плазмы требующая применение специальных материалов для изготовления аппарата.

На рисунке 5.5 показан аппарат [186] для сублимационной очистки (разделения) тетрафторида циркония от тетрафторида гафния с использованием сорбента (активной насадки).



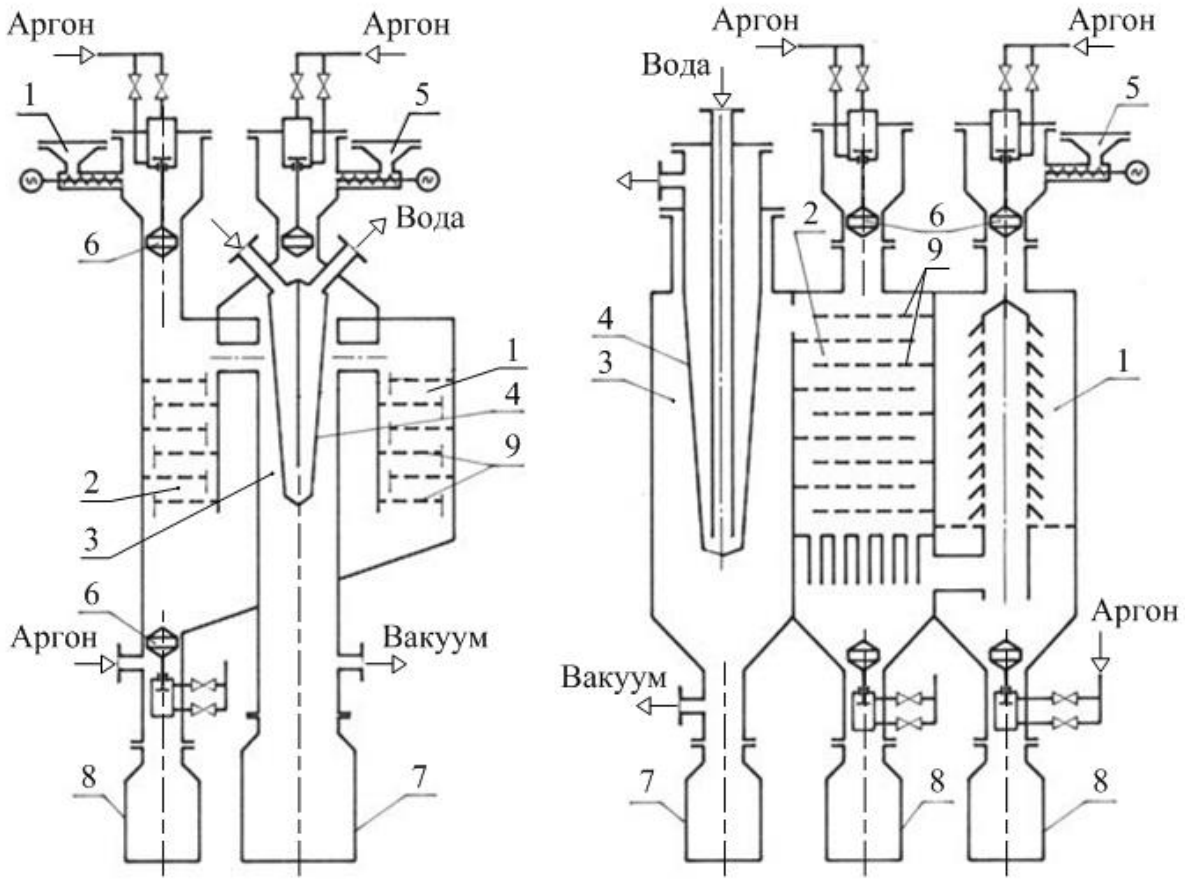
1 – реторта; 2 – десублиматор; 3 – стакан-испаритель; 4 – сорбционная камера; 5 – пористая перегородка; 6 – нагреватель

Рисунок 5.5 – Периодический вакуумный сублимационный аппарат с использованием сорбента

Аппарат состоит из реторты 1 с крышкой, на которой расположен десублиматор 2, со стаканом-испарителем 3, сорбционной камеры 4 с перегородкой 5, проницаемой для паров ТФЦ, и нагревателя 6. Исходный продукт засыпают в стакан-испаритель и нагревают реторту. Пары ТФЦ, проходят через сорбционную камеру,

заполненную активной порошкообразной насадкой, очищаются от примесей и конденсируются на десублиматоре. Аппарат периодического действия и требует достаточно много ручного труда.

Аналогичные по назначению сублимационные аппараты, показаны на рисунке 5.6 [64]. Технологический процесс в этих аппаратах организован непрерывно в потоке инертного газа-носителя. Пары́ сублимированного вещества поступают из



1 – сублимационная зона; 2 – сорбционная зона; 3 – зона конденсации;
4 – десублиматор; 5 – бункер с ТФЦ; 6 – клапан; 7 – бункер для продукта;
8 – бункер для отработанного сорбента и остатков; 9 – перфорированные полки

Рисунок 5.6 – Сублимационные аппараты для непрерывной очистки веществ с использованием сорбента

зоны 1 сублимации в зону 2 сорбции, находящуюся в корпусе этого же аппарата. Здесь сорбент расположен на перфорированных полках и перемещается под действием потока парогазовой смеси. На выходе из сорбционной зоны получают сор-

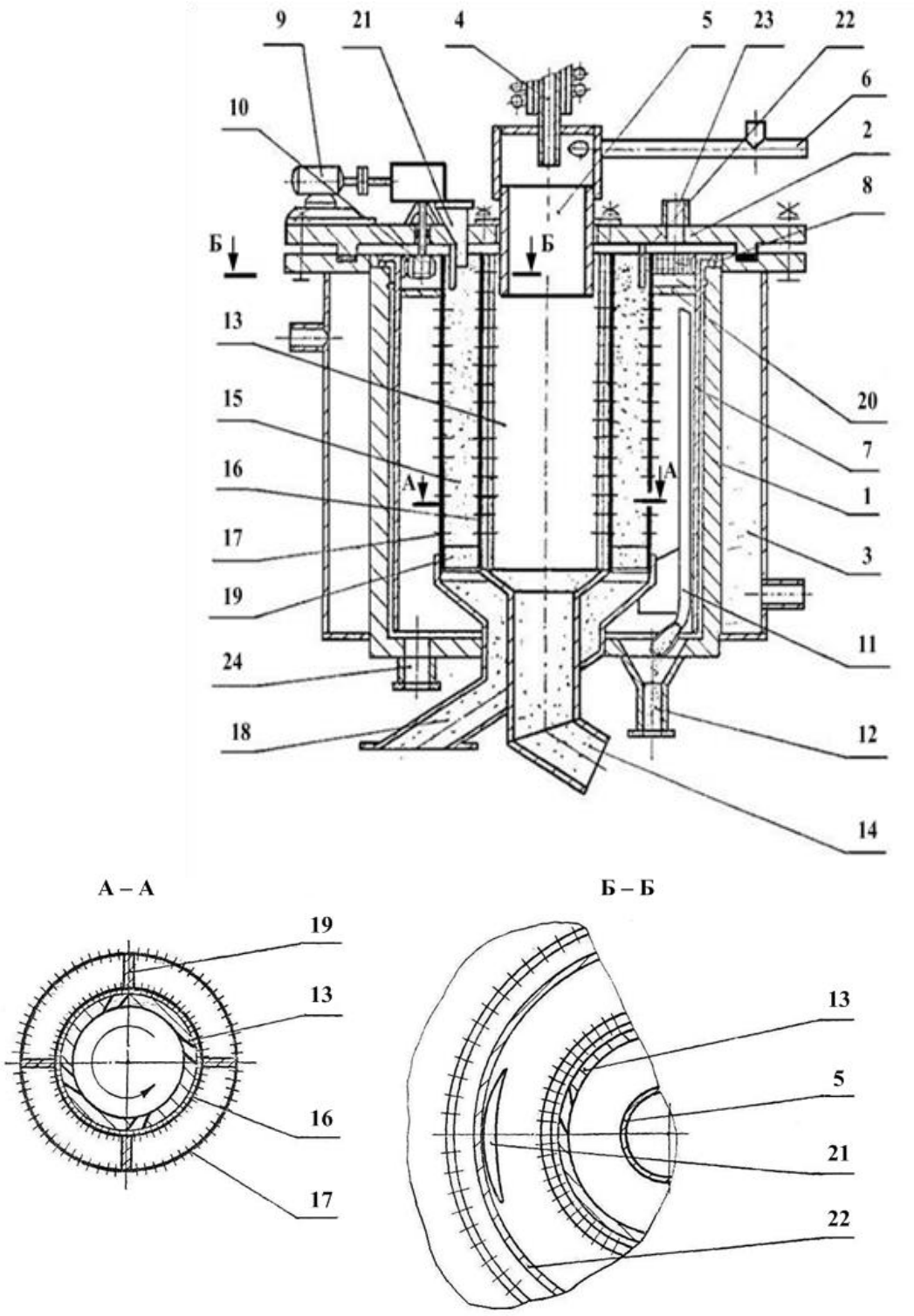
бент максимально насыщенный извлекаемыми примесями, а пары очищенного целевого продукта поступают в зону конденсации 3. Недостатками этих аппаратов является необходимость использования активной насадки только в виде мелкодисперсного порошка; для организации псевдоожиженного слоя необходимо создание либо паровой фазы большой плотности либо большое разбавление паров продукта инертным газом; затруднённость контроля перемещения сорбента по сорбционной зоне.

Недостаток аппарата: плохо контролируется и регулируется процесс перемещения продукта на перфорированных полках .

Для очистки тетрафторида циркония от фторида гафния был разработан аппарат [185], с использованием потока ионизированного (плазмообразного) теплоносителя и сорбционной насадки. Конструкция аппарата показана на рисунке 5.7.

Аппарат содержит корпус 1, крышку 2, охлаждающую рубашку 3 и плазмотрон 4, у которого смесительная камера 5 имеет тангенциальный патрубок 6 для подачи исходного материала. Конденсационный экран 7 с зубчатым венцом, установлен в корпусе на опорах 8 и вращается от привода 9 посредством приводной шестерни 10. Скребок 11 примыкает к экрану 7 и установлен над патрубком 12 для выгрузки десублимата. В корпусе коаксиально установлен инерционный пылеотбойник 13, нижняя часть которого соединяется с патрубком 14 для вывода твердых примесей. Сорбционная камера 15, выполнена в виде кольцевой полости, которая образована перфорированными обечайками 16 и 17, и сообщается с патрубком 18 для выгрузки отработанного сорбента. Обечайки 16 и 17 соединяются между собой распорками 19, а экран 7 жёстко соединён с обечайкой 17 кольцом 20. Патрубок 21 предназначен для загрузки свежего сорбента, а кольцевая обечайка 22 закрывает сорбционную камеру 16 от проскока паров ТФЦ. Патрубок 23 предназначен для подачи инертного газа, а патрубок 24 – для выхода отработанного теплоносителя.

Аппарат работает следующим образом. Через патрубок 6 сублимируемый порошкообразный материал вводят в смесительную камеру 5 посредством транс-



1 – корпус; 2 – крышка; 3 – охлаждающая рубашка; 4 – плазмотрон, 5 – смесительная камера; 6 – патрубок для подачи исходного материала; 7 – экран конденсационный; 8 – опора; 9 – привод; 10 – шестерня; 11 – скребок; 12 – патрубок для выгрузки десублимата; 13 – пылеотбойник; 14 – патрубок для выхода отходов; 15 – сорбционная камера; 16, 17 – перфорированные обечайки; 18 – патрубок для выгрузки сорбента; 19 – распорки; 20 – кольцо; 21 – патрубок для загрузки сорбента; 22 – обечайка кольцевая; 23 – патрубок для подачи инертного газа; 24 – патрубок для выхода отработанного теплоносителя

Рисунок 5.7 – Сублимационный аппарат очистки тетрафторида циркония от фторида гафния

портирующего газа. В этой камере поток закручивается, смешивается с плазмой из плазмотрона 4, нагревается до температуры сублимации и поступает в сублимационную камеру, образованную пылеотбойником 13, в виде смеси газообразного сублимата и твёрдых несублимирующихся примесей. В процессе перемещения закрученного потока вниз по пылеотбойнику твёрдые частицы примесей перемещаются вниз и выводятся через патрубок 14, а газообразный сублимат проходит через перфорированные стенки пылеотбойника и далее через перфорированные обечайки 16 и 17 сорбционной камеры 15. При этом пары ТФЦ, проходят через слой сорбента в сорбционной камере, очищаются от примесей, оставляя их в сорбенте. Далее очищенные пары сублимата достигают охлаждаемой поверхности конденсационного экрана 7 и десублимируются на нём. В процессе вращения конденсационного экрана приводом 9 десублимат срезается скребком 11 и выгружается из аппарата через патрубок 12. Отработанный газ-теплоноситель выходит из аппарата через патрубок 24. В процессе работы сорбент, насыщается примесями и теряет свои сорбционные свойства. При вращении конденсационного экрана 7 через кольцо 20 вращение передается и сорбционной камере 15. Нижний торец камеры 15 открыт и соединен с патрубком 18, через который сорбент с заданным расходом, выводится из аппарата. Свежий сорбент загружают в сорбционную камеру через патрубок 21, и в процессе её вращения сорбент распределяется по всей камере. Кольцевая обечайка 22, закреплена на крышке 2 и постоянно погружена в сорбент, что предотвращает возможность проскока газообразного ТФЦ через зазор между крышкой и сорбционной камерой.

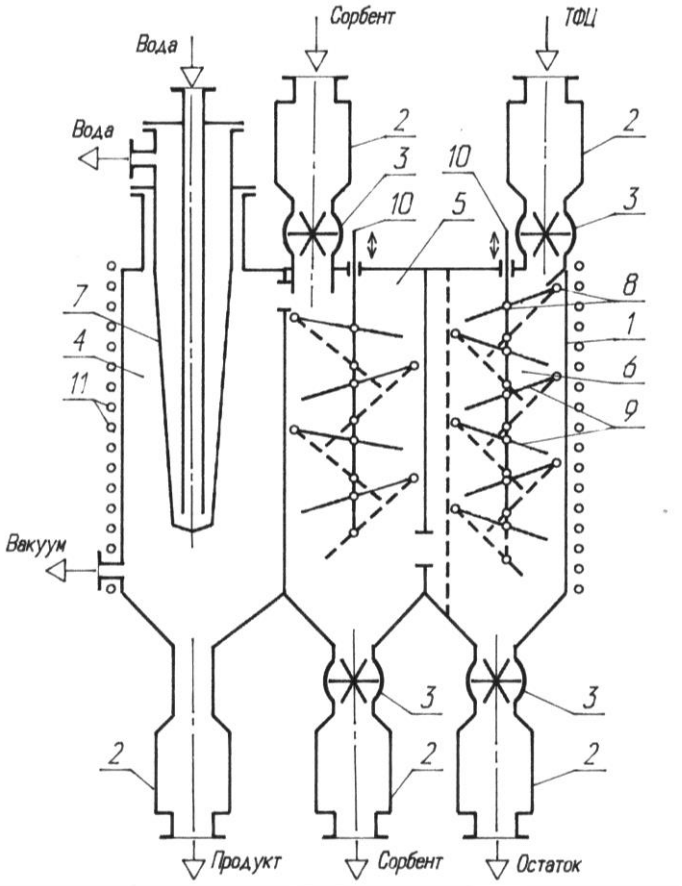
Недостаток аппарата: в обечайке 16 при малом размере пор велика вероятность их «забивки» несублимирующимися примесями, для закручивания порошкообразного продукта потребуется большой расход транспортирующего газа, который тоже необходимо нагревать, если в кольцевой сорбционной камере 15 будет небольшой зазор, то сорбент будет «зависать», а при большом зазоре создаётся большое сопротивление для выхода образующихся паров продукта.

5.3 Разработка конструкций аппаратов для очистки тетрафторидов от примесей

Работа по конструированию установки для сублимационного разделения тетрафторидов циркония и гафния с использованием активной насадки в виде порошкообразного диоксида циркония проводилась на принципах конструктивной преемственности, в несколько этапов. Согласно этому принципу на каждом из этапов предлагалась такая конструкция аппарата, которая учитывала недостатки аппаратов, разработанных на предыдущих этапах.

На рисунках 5.8-5.11 показаны схемы аппаратов, разработанные автором.

На рисунке 5.8 показан сублимационный аппарат [187] непрерывного действия.



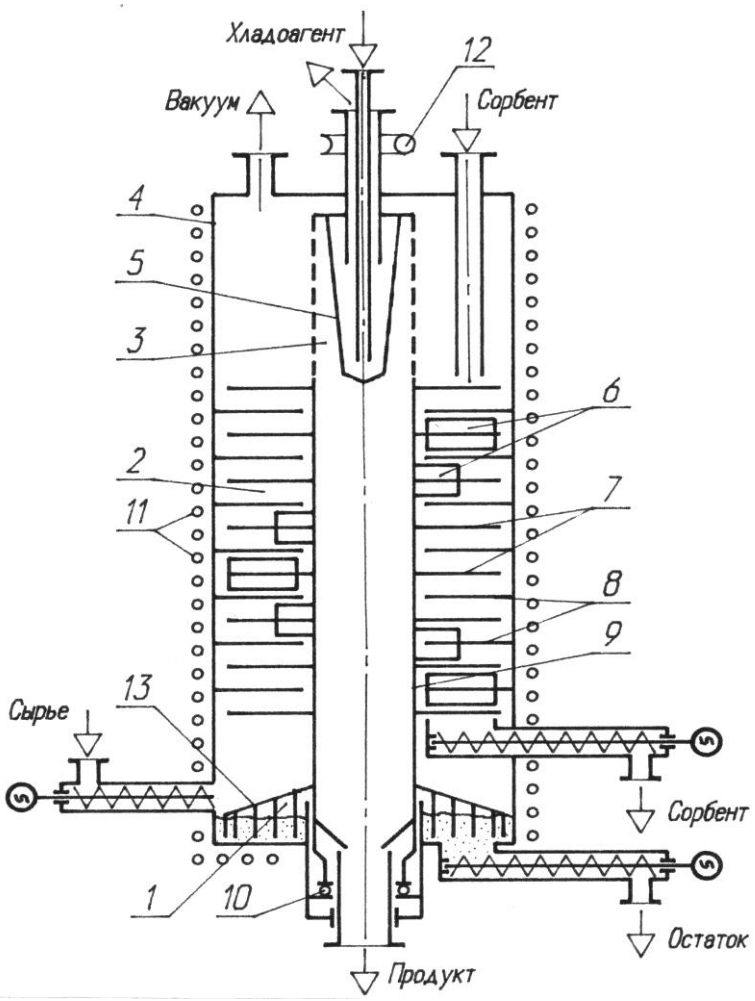
1 – корпус; 2 – шлюзовой бункер; 3 – питатель; 4 – десублимационная зона; 5 – сорбционная зона; 6 – сублимационная зона; 7 – десублиматор; 8 – шарниры; 9 – полки; 10 – штанга; 11 – нагреватель

Рисунок 5.8 – Сублимационный аппарат полочного типа

Аппарат состоит из обогреваемого корпуса ящичного типа, разделённого перегородками на три камеры: сублимации, сорбции и десублимации. Камеры сообщаются между собой паропроводами. В камерах сублимации и сорбции расположены полки, шарнирно закреплённые одной стороной к стенке аппарата. Благодаря наличию штанг, также шарнирно закреплённых в центральной части полок, последние могут изменять угол наклона, посредством чего осуществляется перемещение веществ с полки на полку. Пары́ исходного тетрафторида циркония, образующиеся в камере сублимации, поступают в камеру сорбции, где проходят над слоем диоксида циркония, взаимодействуют с ним и конденсируются в десублимационной камере. Из аппарата посредством шлюзовых бункеров выгружается несублимируемый остаток, полностью прореагировавшая активная насадка и десублимат. Аппарат может работать под вакуумом и в среде инертных газов в непрерывном режиме. К недостаткам этого аппарата можно отнести: наличие трущихся узлов в обогреваемых зонах аппарата и затруднённый контроль за перемещением продуктов по наклонным полкам, возможная деформация плоских стенок корпуса в условиях высокой температуры.

На рисунке 5.9 показан аппарат для очистки сублимирующихся веществ [188], работающий также в непрерывном режиме.

Аппарат имеет цилиндрический корпус. Из сублимационной зоны, находящейся в нижней части аппарата, пары́ сублимированного тетрафторида циркония направляются вверх в зону сорбции. Здесь диоксид циркония расположен на тарелях, имеющих радиальные прорези, и вращающихся на полом валу, расположенном коаксиально с цилиндрическим корпусом аппарата. Сорбент перемещается, сделав один оборот, на тарель, расположенную ниже, посредством транспортирующей трубы, через радиальную прорезь. Пары́ ТФЦ, проходя над слоем диоксида циркония, разделяются от тетрафторида гафния и через перфорацию в верхней части вращающейся трубы попадают в зону объёмной десублимации. Конечный продукт получается в виде мелкодисперсного порошка. Недостатками сублимационного аппарата можно отметить сложность и необходимость высокой точности изготовления тарелей в зоне сублимации, ко-

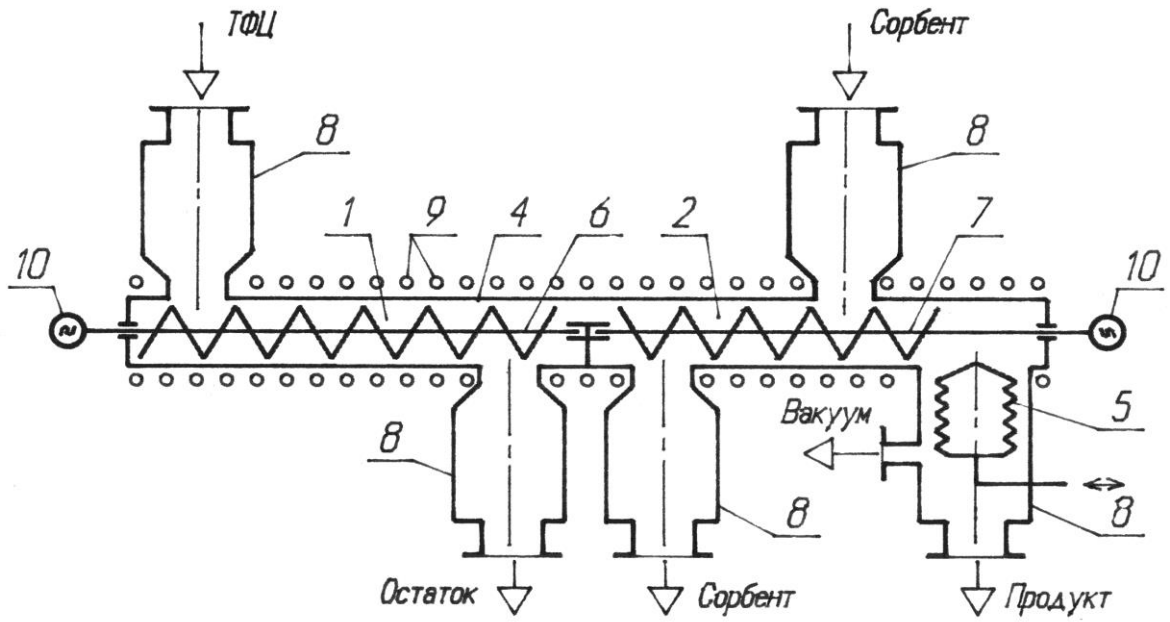


1 – сублимационная зона; 2 – сорбционная зона; 3 – десублимационная зона; 4 – корпус; 5 – десублиматор; 6 – транспортирующая труба; 7 – тарели; 8 – кольцевые перегородки; 9 – центральная труба; 10 – нижняя опора; 11 – нагреватель; 12 – привод; 13 – перемешиватель

Рисунок 5.9 – Сублимационный аппарат тарельчатого типа

торая может нарушиться из-за высокой температуры ведения процесса разделения тетрафторидов циркония и гафния.

Более простой по конструкции сублиматор [189], показан на рисунке 5.10. Аппарат состоит из обогреваемого цилиндрического корпуса и двух шнеков, которые перемещают навстречу друг другу сублимируемый тетрафторид циркония и диоксид циркония. Пары́ ТФЦ, после взаимодействия с диоксидом циркония, конденсируются на десублиматоре, например, сильфонного типа. Аппарат работает в непрерывном режиме, простой по конструкции, не требует



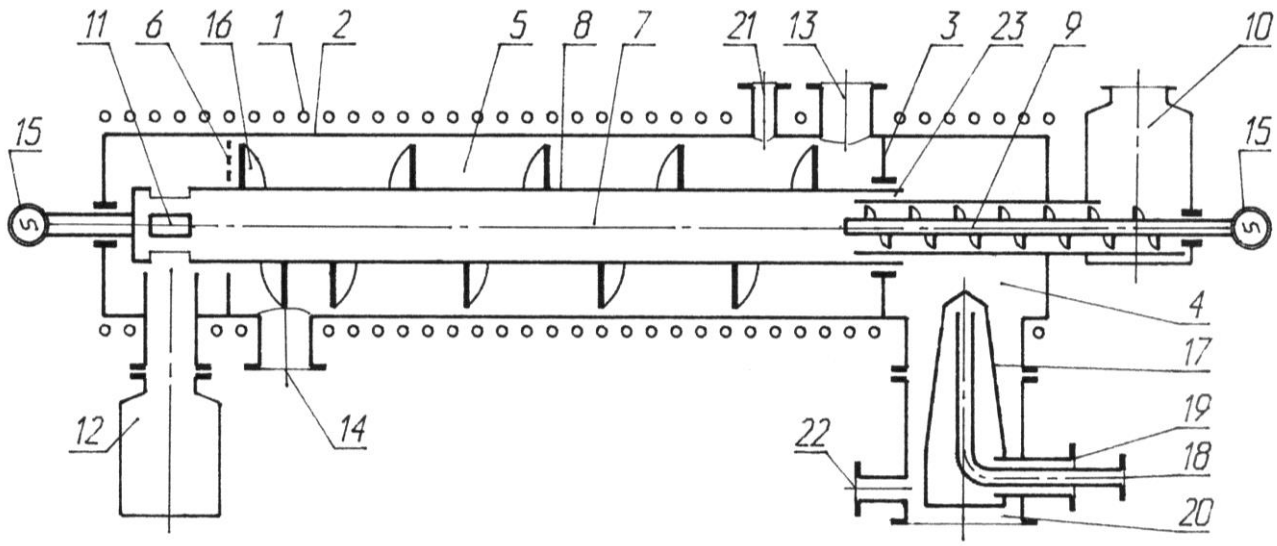
1 – зона сублимации; 2 – зона разделения; 3 – зона десублимации; 4 – корпус;
5 – десублиматор; 6, 7 – шнек-мешалка; 8 – шлюзовые бункеры; 9 – нагреватель; 10 – привод

Рисунок 5.10 – Сублиматор шнекового типа

больших трудозатрат при обслуживании. Недостатком можно отметить наличие опоры в обогреваемой части корпуса, что может затруднить её ремонт и обслуживание.

Наиболее подходящей конструкцией на наш взгляд можно считать сублимационный аппарат [190], показанный на рисунке 5.11.

Тетрафторид циркония сублимируется в корпусе аппарата при непрерывном перемешивании шнеком, который имеет полый вал. Образующиеся пары́ поступают в полость вала, где они взаимодействуют с диоксидом циркония, который движется на встречу пара́м под действие вращения выла и благодаря углу наклона $(2\text{-}3)^0$ аппарата к линии горизонта. Хотя одна из опор вала находится в обогреваемой части аппарата, но она более доступна для осмотра и обслуживания, чем в предыдущем аппарате.



1 – электронагреватель; 2 – корпус; 3 – перегородка; 4 – камера десублимации; 5 – камера сублимации; 6 – перфорированная перегородка; 7 – камера разделения; 8 – шнек; 9 – питатель; 10 – бункер для диоксида циркония; 11 – отверстия; 12 – сборник отработанного диоксида циркония; 13 – патрубок подачи исходного ТФЦ; 14 – патрубок выгрузки несублимируемого остатка; 15 – привод; 16 – отбойный виток; 17 – охладитель; 18, 19 – патрубки входа и выхода охладителя; 20 – выгрузка очищенного ТФЦ; 21, 22 – патрубки входа и выхода газа; 23 – кольцевое отверстие

Рисунок 5.11 – Сублимационный аппарат с внутренней камерой разделения

Все конструкции аппаратов, описанные в данном разделе, защищены авторскими свидетельствами РФ и могут использоваться в других отраслях промышленности, где применяют процессы, аналогичные сублимационно-десублимационному разделению тетрафторидов циркония и гафния, с такими же или менее тяжёлыми условиями эксплуатации.

Выводы

1 Анализом патентно-информационных источников в период с 1924 по 2018 годы по сублимационному оборудованию показал, что ни одна из существующих конструкций сублимационных аппаратов не может быть рекомендована для практического использования при сублимационном разделении тетрафторидов циркония и гафния.

2 Предложен ряд разработанных автором конструкций аппаратов для сублимационного разделения ТФЦ и ТФГ с использованием порошкообразного диоксида циркония. Аппараты непрерывного действия, имеют различные типы исполнений: полочный, тарельчатый и шнековые. Наиболее перспективными для промышленного использования являются шнековые аппараты. Все предложенные автором конструкции аппаратов защищены авторскими свидетельствами и патентами РФ.

6 Разработка методик расчёта сублимационно-десублимационного оборудования

6.1 Сублиматоры с неподвижным слоем фторида

6.1.1 Теоретические основы методики расчёта

В основу расчёта сублимационных аппаратов с неподвижным слоем фторида в вакууме положена методика расчёта процессов сушки дисперсных материалов [60, 77, 191]. Однако, как показано выше, сублимация тетрафторидов четвёртой группы имеет свою специфику, и поэтому методика расчёта аппаратов, предназначенных для этих фторидов, должна быть иной, учитывающей особенности процесса. Такая методика, разработанная нами на основе уравнений (1.27, 1.28, 1.31, 1.32, 1.34-1.36), приведена в работах [68, 192] с изложением вывода всех уравнений. Она ориентирована на расчёт сублиматора, который может иметь как внутренний нагреватель (рисунок 6.1), так и наружный.

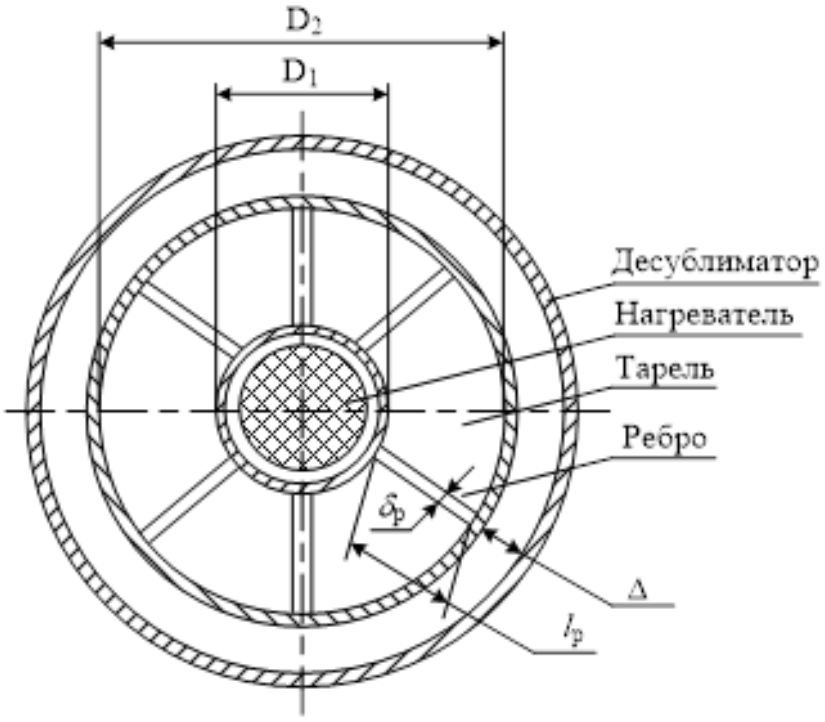


Рисунок 6.1 – Поперечное сечение сублиматора с внутренним расположением нагревателя

Для расчёта сублиматора должны быть известны, кроме физико-химических и теплофизических свойств конструкционных материалов и перерабатываемого вещества, следующие исходные данные:

- давление остаточных газов в аппарате;
- температура поверхности нагрева;
- требуемая степень сублимации;
- величина разовой загрузки сырья;
- продолжительность цикла работы аппарата.

По этим данным определяются показатели работы и конструктивные параметры сублиматора:

- толщина исходного слоя продукта;
- площадь поверхности нагрева;
- размеры элементов испарителя и десублиматора;
- мощность нагревателя.

Толщина исходного слоя продукта рассчитывается исходя из приемлемой продолжительности его нагревания. При этом продолжительность нагревания можно разбить на два периода. В течение первого периода температура поверхности слоя возрастает от начальной, T_0, до предельного значения, T_c, т.е. температуры сублимации при данном остаточном давлении. Второй период характеризуется постоянством температуры горячей поверхности и увеличением температуры холодной поверхности до значения, при котором невозможен процесс десублимации паров фторида. С целью упрощения расчётов аналитическим методом были сделаны следующие допущения:

- исходный продукт имеет форму бесконечной пластины, нагреваемой с одной из её двух поверхностей;
- нагревание слоя происходит при постоянной температуре нагревателя.

Эти допущения позволяют использовать относительно простые решения дифференциальных уравнений теплопроводности, приведёнными в работе [193]. Для первого периода нагревания справедливо выражение

$$\Theta_1 = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \cos(\mu_n \cdot \frac{x}{l}) \cdot \exp(-\mu_n^2 \cdot Fo), \quad (6.1)$$

где θ_1 – относительная избыточная температура, равная

$$\theta_1 = \frac{T - T_0}{T_n - T_0}, \quad (6.2)$$

где T – температура в любой точке слоя в любой момент времени, К;

T_0 – начальная температура слоя, К;

T_n – температура поверхности нагрева, К;

A_n – корни характеристического уравнения

$$A_n = \frac{2 \cdot \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cdot \cos \mu_n}, \quad (6.3)$$

μ_n – корни характеристического уравнения

$$\text{ctg}\, \mu = \mu / Bi, \quad (6.4)$$

где Bi – критерий Био, определяемый выражением

$$Bi = \frac{\alpha_n \cdot l}{\lambda}, \quad (6.5)$$

где $\alpha_п$ – коэффициент теплоотдачи от поверхности нагрева нагреваемому слою фторида, Вт/(м^2·К);

l – толщина исходного слоя фторида, м;

λ – коэффициент теплопроводности материала нагреваемого слоя, Вт/(м·К);

x – расстояние от низкотемпературной границы слоя, м;

Fo – критерий Фурье, определяемый по формуле

$$Fo = \frac{\lambda \cdot \tau}{c_p \cdot \rho_н \cdot l^2}, \quad (6.6)$$

где τ – время нагревания, с;

c_p – удельная теплоёмкость нагреваемого материала, Дж/(кг·К);

$\rho_н$ – насыпная плотность материала, кг/м^3.

Предварительные вычисления показали, что для интересующих нас условий второй член ряда в уравнении (6.1) при $Fo \neq 0$ на пять и более порядков меньше

первого. Поэтому в формуле (6.1) можно не учитывать второй и последующие члены суммы ряда и уравнение примет более простую форму

$$\Theta_1 = 1 - A_1 \cdot \cos(\mu_1 \cdot \frac{x}{l}) \exp(-\mu_1^2 \cdot Fo) . \qquad (6.7)$$

Значения параметров μ_1 и A_1 табулированы в зависимости от критерия Био и приводятся в литературе, касающейся процессов нестационарной теплопередачи [193-195]. Если значение критерия Био для слоя велико (Bi > 10), то уравнение (6.7) может оказаться непригодным для описания первой стадии нагревания. В этом случае нагревание высокотемпературной поверхности будет происходить очень быстро, поэтому продолжительностью первой стадии можно пренебречь.

Для второго периода нагревания применимо уравнение [193]

$$\Theta_2 = \sum_{m=1}^{\infty} \cos(\eta_m \cdot \frac{x}{l}) \cdot \exp(-\eta_m^2 \cdot Fo) \cdot \frac{2}{l} \cdot \int_0^l f(x) \cdot \cos(\eta_m \cdot \frac{x}{l}) dx , \qquad (6.8)$$

где θ_2 – относительная избыточная температура, равная

$$\theta_2 = \frac{T_c - T}{T_n - T_c} , \qquad (6.9)$$

где T_c – температура сублимации при заданном остаточном давлении, К;

η_m – корни характеристического уравнения

$$\eta_m = (2m - 1) \cdot \frac{\pi}{2} ; \qquad (6.10)$$

$f(x)$ – функция, которая отражает распределение температуры в слое к моменту начала второго периода нагревания.

Функция $f(x)$ определяется из уравнения (6.7) при $x = 0$ и $x = l$ и имеет вид

$$f(x) = \frac{T_c - T}{T_n - T_c} = \frac{\cos \frac{\mu_1 \cdot x}{l}}{\cos \mu_1} - 1 . \qquad (6.11)$$

После определения интеграла в уравнении (6.8) оно принимает вид

$$\Theta_2 = \sum_{m=1}^{\infty} B_m \cdot \cos(\eta_m \cdot \frac{x}{l}) \cdot \exp(-\eta_m^2 \cdot Fo) , \qquad (6.12)$$

где $B_m = \dfrac{1}{\cos\mu_1}\left[\dfrac{\sin(\mu_1-\eta_m)}{\mu_1-\eta m}+\dfrac{\sin(\mu_1+\eta_m)}{\mu_1+\eta_m}\right]-\dfrac{2\cdot\sin\eta_m}{\eta_m}$.

При использовании уравнений (6.11) и (6.12) можно ограничиться только первым членом ряда, при этом относительная ошибка в определении величины θ_2 не превысит 1 %. Значения параметра B_1 табулированы в зависимости от критерия Био и приведены в приложении Е, таблица Е.1.

Если в уравнениях (6.1) и (6.12) ограничиться только первыми членами рядов, то суммарный для двух периодов нагревания критерий Фурье будет определяться уравнением

$$Fo = \frac{1}{\mu_1^2}\cdot\ln\frac{A_1}{1-\Theta_{1x}}+\frac{1}{\eta_1^2}\cdot\ln\frac{B_1}{\Theta_{2x}}, \qquad (6.13)$$

где $\theta_{1x} = \dfrac{T_{1x}-T_0}{T_n-T_0}$;

$\theta_{2x} = \dfrac{T_c-T_{2x}}{T_n-T_c}$;

T_{1x} – значение температуры холодной поверхности слоя в конце первого (начале второго) периода нагревания, К;

T_{2x} – то же в конце второго периода нагревания, К.

Уравнение (6.13) позволяет по данной величине толщины слоя определить продолжительность нагревания и наоборот, задаваясь временем нагревания, можно определить толщину слоя.

Если в результате вычисления по уравнению (6.11) получится, что $T_{1x} \le T_0$, что может иметь место при больших значениях критерия Био, то вместо формулы (6.11) следует использовать соотношение (6.14), получающееся из уравнения (6.7)

$$f(x) = \frac{T_c-T}{T_n-T_c} = \frac{T_n-T_0}{T_n-T_c}\cdot A_1\cdot\cos(\mu_1\cdot\frac{x}{l})-1. \qquad (6.14)$$

Соответственно изменится и вид уравнения для определения коэффициента B_m:

$$B'_m = \frac{T_n-T_0}{T_n-T_c}\cdot A_1\cdot\left[\frac{\sin(\mu_1-\eta_m)}{\mu_1-\eta m}+\frac{\sin(\mu_1+\eta_m)}{\mu_1+\eta_m}\right]-\frac{2\cdot\sin\eta_m}{\eta_m}. \qquad (6.15)$$

Так как в этом случае критерий Фурье для первого периода нагревания равен нулю, то выражение (6.13) упростится и примет вид

$$Fo = \frac{1}{\eta_1^2} \cdot \ln \frac{B_1'}{\theta_{2x}} . \qquad (6.16)$$

Уравнение (6.16) получено для случая использования только первого корня характеристического уравнения (6.10).

Для определения площади поверхности нагрева, в первом приближении можно принять, что площади поверхности нагрева и начальной поверхности слоя равны. Тогда из уравнения (1.23) следует

$$F_n = F_0 = \frac{K_T \cdot m_0 \cdot \Delta H}{\sigma \cdot \varepsilon_T} \cdot (T_n^4 - T_c^4)^{-1} . \qquad (6.17)$$

Величина константы K_T определяется из уравнения (1.27), в которой с учётом равенства площадей F_0 и F_n

$$E = \varepsilon_T (\frac{1}{\varepsilon_u} - 1) . \qquad (6.18)$$

Значения c и γ определяются из уравнений (1.24) и (1.28), соответственно.

В уравнении (1.27) τ представляет собой время, затраченное на процесс сублимации. Его можно оценить по заданной продолжительности цикла работы аппарата, которая состоит из суммы

$$\tau_ц = \tau_с + \tau_н + \tau_{ох} + \tau_з + \tau_р + k \cdot \tau_в, \qquad (6.19)$$

где $\tau_ц$ – продолжительность цикла работы аппарата, ч;

$\tau_с$ – продолжительность процесса сублимации, ч;

$\tau_н$, $\tau_{ох}$ – время нагревания и охлаждения, соответственно, ч;

$\tau_з$, $\tau_р$ – время загрузки и разгрузки аппарата, соответственно, ч;

$\tau_в$ – продолжительность откачки воздуха из аппарата до требуемого давления, ч;

$k\cdot$– коэффициент, учитывающий возможность совмещения по времени процессов откачки и нагревания аппарата.

Продолжительность охлаждения аппарата, его загрузки и разгрузки можно определить из опыта работы действующего оборудования. Так, в среднем, можно принять $\tau_з$ = 1 час, $\tau_р$ = 2 часа, $\tau_{ох} = 2 \cdot \tau_н$. Тогда из уравнения (6.19) следует соотношение

$$\tau_с = \tau_ц - 3 \cdot \tau_н - k \cdot \tau_в - 3, \qquad (6.20)$$

в котором для создания резерва времени или в качестве первого приближения можно принять k = 1. Оставшееся в уравнении (6.20) неизвестное $\tau_в$ можно определить по методикам, известным из литературы по вакуумной технике [77, 196, 197].

Показатель степени n, входящий в формулу (1.27) можно определить расчётным путём для любой формы слоя. Из уравнения (1.15) следует

$$f = \frac{F}{F_0} = (1-\alpha)^n, \qquad (6.21)$$

где f – относительная площадь наружной тепловоспринимающей поверхности слоя.

Суммарная по всей продолжительности процесса сублимации относительная площадь поверхности определяется соотношением

$$f_\Sigma = \int_0^1 f \cdot d\alpha, \qquad (6.22)$$

или с учётом выражения (6.21)

$$f_\Sigma = \int_0^1 (1-\alpha)^n \cdot d\alpha = \frac{1}{n+1}, \qquad (6.23)$$

откуда

$$n = \frac{1}{f_\Sigma} - 1, \qquad (6.24)$$

где f_Σ – суммарная относительная площадь наружной поверхности слоя.

Суммарная относительная площадь является показателем эффективности процесса сублимации: при прочих равных условиях скорость сублимации будет выше у слоя такой формы, которой соответствует большее значение этого пара-

метра. Принципы и пример расчёта этой величины изложены в работе [113]. Численные значения параметра *n* для слоя кольцевой формы приведены в приложении Е, таблицы Е.2 и Е.3.

Формулу для определения количества теплопроводящих рёбер на полке (тарели) испарителя получили из условия [194], что увеличение оребрённой поверхности со стороны меньшего коэффициента теплоотдачи целесообразно производить после сравнивания термических сопротивлений с обеих сторон стенки. Условие имеет вид:

$$n_p = \frac{\pi \cdot D_1 \cdot (\alpha_н - \alpha_c)}{2 \cdot \alpha_c \cdot E_p \cdot L}, \qquad (6.25)$$

где n_p – количество рёбер в одной тарели;

D_1 – внутренний диаметр кольцевого слоя (рисунок 6.1), м;

$\alpha_н$ – коэффициент теплоотдачи от нагревателя к стенке тарели, Вт/(м^2·К);

α_c – коэффициент теплоотдачи от поверхности нагрева и рёбер к сублимирующемуся слою фторида, Вт/(м^2·К);

E_p – коэффициент эффективности ребра;

L – длина ребра, м.

Коэффициент эффективности ребра является функцией его размеров и критерия Био [194]

$$E_p = \frac{\delta}{L} \cdot \left[th \cdot \sqrt{2 \cdot Bi} \cdot \frac{L}{\delta}) \right] / \sqrt{2 \cdot Bi}, \qquad (6.26)$$

где δ – толщина ребра, м.

Площадь поверхности нагрева складывается из величин, определяющих цилиндрическую составляющую и общую эффективную поверхность теплопроводящих рёбер

$$F_n = H_0 \cdot (\pi \cdot D_1 + 2 \cdot n_p \cdot E_p \cdot L), \qquad (6.27)$$

где H_0 – суммарная высота слоя исходного фторида в испарителе, м.

Исходя из условия вместимости исходной массы фторида в испаритель можно записать выражение

$$\frac{m_0}{\rho_н} = H_0[\frac{\pi}{4}\cdot(D_2^2 - D_1^2) - n_p \cdot L \cdot \delta], \tag{6.28}$$

где D_2 – внутренний диаметр наружной обечайки тарели (рисунок 6.1), м;

m_0 – исходная масса фторида, кг;

$\rho_н$ – насыпная плотность фторида, кг/м^3.

Диаметры тарели связаны соотношением

$$D_2 = D_1 + 2 \cdot L. \tag{6.29}$$

Совместное решение уравнений (6.25)-(6.29) даёт выражение

$$H_0 = \frac{1}{\pi \cdot L^2} \cdot \left[\frac{m_0}{\rho_н} - \frac{L \cdot F_п \cdot \alpha_c}{\alpha_н} + \frac{\delta \cdot F_п \cdot (\alpha_н - \alpha_c}{2 \cdot \alpha_н \cdot E_p} \right], \tag{6.30}$$

которое используется для определения полезной высоты исходного слоя по известному значению поверхности нагрева. Далее из формул (6.25) и (6.27) определяется внешний диаметр внутренней обечайки тарели по уравнению

$$D_1 = \frac{F_п \cdot \alpha_c}{\pi \cdot H_0 \cdot \alpha_н}. \tag{6.31}$$

Второй диаметр тарели определяется по формуле (6.29).

Высота штабеля тарелей определяется из соотношения

$$H_T = \frac{H_0}{k_з \cdot k_к}, \tag{6.32}$$

где $k_з$ – степень заполнения тарели;

$k_к$ – коэффициент, учитывающий наличие конструктивных элементов, сокращающих полезный объём тарели.

Высота одной тарели определяется по эмпирической формуле [113]

$$h_T = (0{,}6 \pm 0{,}1) \cdot (D_2 - D_1). \tag{6.33}$$

Количество тарелей определяется как частное от деления H_T / h_T, округляется до целого числа в бóльшую сторону, а затем высота тарели уточняется.

После определения основных размеров и параметров испарителя, возможно точное определение начальной тепловоспринимающей поверхности слоя

$$F_0 = \left\{ k_з \cdot \pi \cdot D_1 \cdot h_T + E_p \cdot \left[2 \cdot k_з \cdot n_p \cdot L \cdot (h_T - s) + \frac{\pi}{2} \cdot (D_2^2 - D_1^2) \right] \right\} \cdot N \qquad (6.34)$$

и площади поверхности нагрева

$$F_n = \left\{ \pi \cdot D_1 \cdot h_T + E_p \cdot \left[2 \cdot n_p \cdot L \cdot (h_T - s) + \frac{\pi}{2} \cdot (D_2^2 - D_1^2) \right] \right\} \cdot N , \qquad (6.35)$$

где s – толщина стенки тарели, м

N – количество тарелей в испарителе.

Далее по уравнениям (1.21)-(1.23) с использованием экспериментальных данных, изложенных в п.1.2.1.4, определяют вторые, более точные значения константы скорости и продолжительности сублимации.

В качестве установленной мощности, W, нагревателя целесообразно принять его рабочую мощность в период максимальной скорости сублимации

$$W = \frac{K_T' \cdot K_D \cdot F_0 \cdot \Delta H}{[K_T' + K_D \cdot (1 + E)] \cdot \eta} , \qquad (6.36)$$

где η – коэффициент использования тепла.

По приведённой методике расчёта составлены программы (Приложение Е.4 и Е.5), используя которые был рассчитан опытно-промышленный сублимационный аппарат Ц-500.

6.1.2 Расчёт сублиматора Ц-500

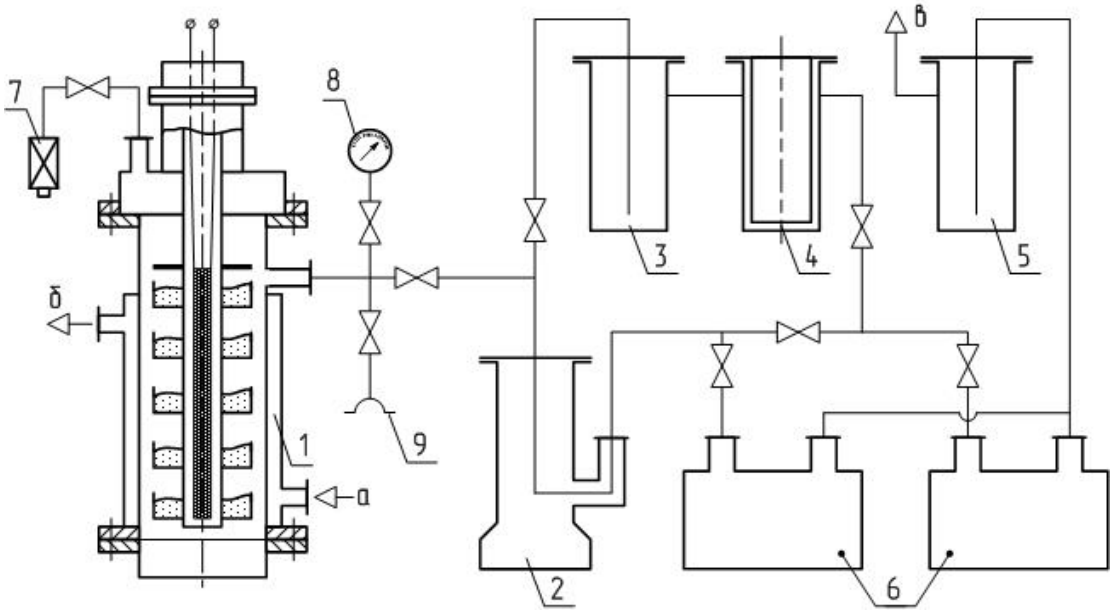
Предприятием-заказчиком ПО «Приднепровский химический завод» (ныне Государственное научно-производственное предприятие «Цирконий», г.Днепродзержинск) были выданы исходные данные для расчёта сублимационного аппарата Ц-500:

- разовая загрузка тетрафторида циркония – 500 кг;
- степень сублимации – 95 %;
- среднее остаточное давление во время сублимации – 130 Па;
- продолжительность цикла работы аппарата – 12 часов,
- средняя температура поверхности нагрева – 1190 К.

Схема сублимационного аппарата с описанием его работы показана на рисунке 5.2. Поперечное сечение аппарата на рисунке 6.1.

Аппарат предназначен для переработки чернового тетрафторида циркония, полученного фторированием цирконий-содержащих материалов газообразным фтором, и имеющего насыпную плотность 2200 кг/м^3.

Схема включения аппарата в опытно-промышленную установку показана на рисунке 6.2.



1 – сублимационный аппарат, 2 – бустерный насос, 3 – ловушка для пыли, 4 – азотная ловушка, 5 – адсорбер, 6 – плунжерный насос, 7 – датчик давления, 8 – манометр, 9 – натекатель.

Потоки: *а* – вход сжатого воздуха, *б* – выход сжатого воздуха, *в* – сброс газа в вентиляционную систему

Рисунок 6.2 – Схема опытно-промышленной установки с сублиматором Ц-500

Расчёт сублиматора проведён по методике, изложенной в п.6.1.1. Использованные значения эмпирических констант взяты из литературы и показаны в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Значения констант, использованных в расчёте

Наименование	Размерность	Значение	Источник
Теплота сублимации ТФЦ	Дж/кг	1330000	[198]
Температура сублимации ТФЦ	К	ф-ла (1.19)	[198]
Плотность β-фазы ТФЦ	кг/м^3	4550	[199]
Удельная теплоёмкость ТФЦ	Дж/(кг·К)	620,4	[200]
Коэффициент теплопроводности зернистого слоя ТФЦ	Вт/(м·К)	0,26	[113]
Коэффициент черноты никеля	-	0,48	[74]
Коэффициент теплопроводности никеля	Вт/(м·К)	58,2	[201]
Константа Стефана-Больцмана	Вт/(м^2·К^4)	$5{,}669\cdot10^{-8}$	[202]

Вычисленные значения основных конструктивных размеров, основных параметров и показателей работы сублиматора приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Основные результаты расчёта аппарата Ц-500

Параметр	Размерность	Значение	
		расчётное	опытное
Продолжительность нагревания слоя	ч	1,6	9,1
Продолжительность сублимации	ч	3,3	18,2
Средняя скорость сублимации	кг/ч	144	8,34
Установленная мощность нагревателя	кВт	120	120
Полезный объём испарителя	м^3	0,227	0,260
Площадь поверхности нагрева	м^2	7,51	8,2
Площадь рабочей поверхности десублиматора	м^2	4,82	4,9
Внутренний диаметр испарителя	м	0,342	0,340
Внешний диаметр испарителя	м	0,570	0,570
Диаметр десублиматора	м	0,870	0,890
Высота исходного слоя фторида	м	1,65	0,170
Производительность аппарата	кг/сутки	950	710

На ПО «Приднепровский химический завод» в течение длительного времени работали два сублимационных аппарата Ц-500. Опыт промышленной эксплуатации показал высокую надёжность этих аппаратов, рассчитанных по предложенной методике. Конструкция аппарата защищена патентом РФ № 1818130.

6.2 Сублиматоры с подвижным слоем фторида

6.2.1. Выбор конструкции сублиматора

По результатам исследований сублимации тетрафторида в шнековом реакторе (п.1.2.2.2) было установлено, что последний является оптимальным для ведения сублимационных процессов различных фторидов в непрерывном режиме. Конструкция реактора позволяет регулировать параметры процесса и оптимизировать их для данных габаритных размеров аппарата. Шнековая конструкция имеет минимум уплотнительных узлов (только ввод шнека) и его можно вынести за пределы высокотемпературной зоны. Аппарат может работать под атмосферным давлением и под небольшим (до 2,66 кПа) разрежением, что способствует возможности герметизации аппарата в отношении окружающей среды. Поэтому для расчёта сублиматора с подвижным слоем продукта был выбран шнековый аппарат.

В аппарат подают исходный сублимируемый фторид, который перемещается витками шнека, и прямоточно с ним инертный газ-носитель. Фторид проходит обогреваемую снаружи часть сублиматора, активно сублимируется, а несублимируемые остатки выгружаются тем же шнеком из аппарата через патрубок, расположенный после обогреваемой части. Образующиеся пары могут десублимироваться как на охлаждаемой поверхности, так и в объёме десублиматора, расположенным после обогреваемой части в одном корпусе шнекового реактора.

Для удобства расчёта вся обогреваемая часть шнекового сублиматора условно разделена на две зоны. В первой зоне (зоне нагревания) по ходу продвижения сублимируемого продукта происходит непрерывное увеличение его температуры и температуры инертного газа-носителя до температуры сублимации при сохранении агрегатного твёрдого продукта. Во второй зоне (зоне сублимации) фторид, достигнув температуры сублимации, интенсивно переходит в парообразное состояние. Образующиеся пары отводятся с сублимирующейся поверхности потоком инертного газа, который имеет ту же температуру, что и продукт.

6.2.2 Математическое моделирование процесса сублимации

Математическое моделирование зоны нагрева. Расчёт проводим для элементарного объёма мелкодисперсного продукта, который располагается в корпусе аппарата между двумя соседними витками шнека, в виде цилиндрического клина, показанного на рисунке 6.3.

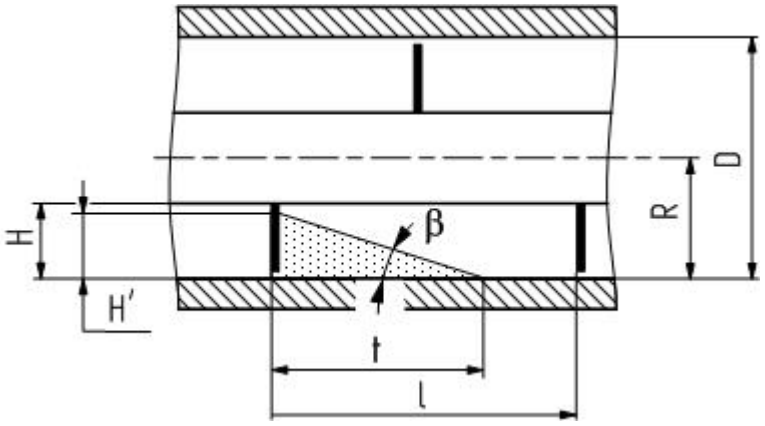


Рисунок 6.3 – Схема расчётного элементарного объёма сублиматора

Количество тепла, накопленного газовой фазой за время $d\tau$ будет определяться тепловым потоком, полученным от стенки сублиматора и интенсивностью теплоотдачи от газа-носителя к продукту согласно уравнению

$$G_Г \cdot C_Г \cdot \frac{dT}{d\tau} = \alpha_Т \cdot F_Г \cdot (T_{СТ} - T) - \alpha_{ГТ} \cdot F_{ГТ} \cdot (T - \theta)\,, \qquad (6.37)$$

где $G_Г$ – масса инертного газа в элементарном объёме, кг;

$C_Г$ – теплоёмкость инертного газа, Дж/(кг·К);

$\alpha_Г$ – коэффициент теплоотдачи от стенки сублиматора к газовому потоку, Вт/(м^2·К);

$F_Г$ – площадь контакта газового потока со стенкой сублиматора, м^2;

$T_{СТ}$ – температура стенки сублиматора, К;

T – температура газа, К;

$\alpha_{ГТ}$ – коэффициент теплоотдачи от газа к тетрафториду циркония, Вт/(м^2·К);

$F_{ГТ}$ – площадь контакта газового потока и тетрафторида циркония, м^2;

θ – температура продукта, К.

Количества тепла, накопленного продуктом, находящимся в элементарном объёме, за тот же период времени $d\tau$ определяется тепловыми потоками от газовой среды и от стенки сублиматора

$$G_T \cdot C_T \cdot \frac{d\theta}{d\tau} = \alpha_{ГТ} \cdot F_{ГТ} \cdot (T - \theta) + \alpha_T \cdot F_T \cdot (T_{СТ} - \theta), \quad (6.38)$$

где G_T – масса тетрафторида циркония в элементарном объёме, кг;

C_T – теплоёмкость тетрафторида циркония, Дж/(кг·К);

α_T – коэффициент теплоотдачи от стенки сублиматора к ТФЦ, Вт/(м^2·К);

F_T – площадь контакта ТФЦ со стенкой сублиматора, м^2.

Температуры инертного газа-носителя и продукта определяем решением совместно уравнений (6.37) и (6.38). Для этого разбиваем первую зону на n участков длиной l, равной шагу витков шнека (см. рисунок 6.3). Допустим, что на элементарном участке за время $\Delta\tau$ температура газа изменится на температуру ΔT, а температура продукта – на $\Delta\Theta$. Тогда уравнения (6.27) и (6.28) примут вид

$$G_Г \cdot C_Г \cdot \frac{\Delta T}{\Delta\tau} = \alpha_T \cdot F_Г \cdot (T_{СТ} - T) - \alpha_{ГТ} \cdot F_{ГТ} \cdot (T - \theta), \quad (6.39)$$

$$G_T \cdot C_T \cdot \frac{\Delta\theta}{\Delta\tau} = \alpha_{ГТ} \cdot F_{ГТ} \cdot (T - \theta) + \alpha_T \cdot F_T \cdot (T_{СТ} - \theta). \quad (6.40)$$

Решение этих уравнений возможно шаговым методом, принимая за шаг время $\Delta\tau$. Продолжительность пребывания инертного газа и продукта на элементарном участке определяется их скоростями. Общее время пребывания этих веществ определяем суммированием продолжительностей пребывания их на элементарных участках.

Для газа-носителя

$$\tau' = \sum_0^L \frac{l}{U_i}, \quad (6.41)$$

где L – длина первой зоны сублиматора, м;

U_i – скорость газа на элементарном участке, м/с.

Для продукта

$$\tau^{"} = \tau \cdot \frac{L}{Z \cdot S_K}, \qquad (6.42)$$

где τ – время одного оборота шнека, с;

S_K – путь, пройденный частицей ТФЦ за один оборот шнека, м;

L – длина шнека, м;

Z – количество заходов шнека.

Площади контакта между продуктом и газом $F_{ГТ}$, между газом и стенкой сублиматора $F_Г$ и между продуктом и стенкой сублиматора F_T определяем по формулам

$$F_{ГТ} = \left[R^2 \cdot \arccos\frac{R-H}{R} - (R-H) \cdot \sqrt{2RH - H^2} \right] \cdot \frac{1}{\cos(90-\beta)}, \qquad (6.43)$$

$$F_T = 2R^2 \cdot tg(90-\beta) \cdot \left(\sqrt{(2-\frac{H}{R}) \cdot \frac{H}{R}} - (1-\frac{H}{R}) \cdot \arccos\frac{R-H}{R} \right), \qquad (6.44)$$

$$F_Г = 2\pi \cdot R \cdot l - F_T, \qquad (6.45)$$

где R – внутренний радиус корпуса сублиматора, м;

H – высота слоя элемента продукта, м;

β – угол естественного откоса продукта, град.

Для решения уравнений (6.39) и (6.40) необходимо знать величину коэффициентов теплоотдачи $\alpha_Г$, $\alpha_{ТГ}$, α_T. Их определяем, допуская, что за время между двумя ворошениями $\Delta\tau$ тетрафторид циркония находится в покое, а скорость инертного газа U_i имеет постоянное значение по длине всего элементарного объёма.

Массовые расходы инертного газа $G_Г$ и продукта G_T определяем из материального баланса с учётом заданной производительности аппарата и степени сублимации ТФЦ. Значения температур инертного газа и тетрафторида циркония в конце первой зоны сублиматора являются начальными условиями для расчёта второй зоны аппарата.

Математическое моделирование зоны сублимации. Во второй зоне сублиматора происходит основной процесс – сублимация тетрафторида. Математическая модель этой зоны имеет более сложный характер вследствие наложения на

тепловой процесс массообменного процесса. Частицы продукта, предварительно нагретые в первой зоне до температуры сублимации, порциями поступают во вторую зону. Каждая порция тетрафторида циркония имеет форму цилиндрического клина и расположена между витками шнека. Во второй зоне начинается процесс сублимации продукта с поверхности его частиц, которая приводит к уменьшению их линейных размеров. Можно принять, что сублимация происходит со всей поверхности частиц дисперсного продукта, так как каждая порция прогрета по всему объёму благодаря перемешиванию шнеком.

Надёжный расчёт массообмена затруднён не только сложным характером массообмена, но и трудностью расчёта суммарной поверхности сублимации из-за полидисперсности исходного гранулометрического состава продукта и различной скорости уменьшения линейных размеров частиц с различным диаметром.

Анализ настоящей ситуации показывает, что расчёт процесса сублимации невозможен без знания массы каждой фракции элемента слоя. Масса сублимирующегося элемента слоя будет определяться заданной производительностью, степенью заполнения аппарата и временем пребывания (определённой интенсивностью процесса сублимации) в нём частиц продукта различных по размерам, начиная от момента попадания их во вторую зону и до полной сублимации.

Среднее время пребывания продукта зависит от температуры инертного газа-носителя и стенки корпуса аппарата, от величины коэффициентов тепло- и массообмена в потоке инертного газа.

Обозначив производительность шнекового аппарата по продукту через $q_{пр}$ и считая эту величину заданной, получим, что элемент слоя в аппарате имеет массу

$$G_T = \frac{q_{пр}}{N}, \tag{6.46}$$

где N – количество элементов слоя во второй зоне аппарата.

Изменение массы выбранного элемента слоя за время $d\tau$, равно

$$\frac{dG_T}{d\tau} = \frac{q_{пр}}{N} - G_{исп}, \tag{6.47}$$

где $G_{исп}$ – количество продукта, испарившегося за время $d\tau$, кг.

Из формулы (6.47) следует, что изменение массы элемента слоя можно определить, зная количество испарившегося тетрафторида циркония за время $d\tau$. Для расчёта за время $d\tau$ удобнее принять промежуток, равный времени вращения одного оборота шнека. Периодически, через интервал времени $\Delta\tau$, весь элемент слоя продукта подвергается перемешиванию с одновременным перемещением вдоль оси аппарата. Между перемешиваниями продукт находится в покое на теплоподводящей поверхности и на этой поверхности оседают несублимирующиеся примеси в виде рыхлого шлака. В конце каждого периода времени $\Delta\tau$ осевший шлак равномерно перемешивается с находящимся над ним слоем продукта. Процесс смешивания шлака с продуктом повторяется при каждом обороте шнека, изменяя соотношение содержания в элементе шлака и продукта, до полной сублимации продукта из элемента. Для неподвижного ТФЦ массу его, сублимируемого с единицы поверхности слоя, определяем по формуле [62]

$$m = M_{CO} \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{\tau}{2M_{CO}} \cdot \sqrt{\frac{A}{\Delta\tau}} \right)^2 \right], \tag{6.48}$$

где

$$A = \frac{2 \cdot (T_W - T_S) \cdot \lambda_P \cdot \rho_P \cdot q_0}{\Delta H}; \tag{6.49}$$

$$\tau = \frac{L}{\omega \cdot l}; \quad \Delta t = \frac{t}{\omega \cdot l} = \frac{H \cdot ctg\beta}{\omega \cdot l}; \tag{6.50}$$

$$M_{CO} = \frac{g_0 \cdot M_0}{1 + g_0}; \quad M_O = \frac{v \cdot \rho}{F_T}; \tag{6.51}$$

$$g_0 = \frac{m_C}{m_P}, \tag{6.52}$$

где g_0 – относительное содержание сублимата и примесей в исходном продукте;

m_C – масса сублимата, кг/м^2;

m_p – масса рыхлого шлака, кг/м^2;

M_{CO} – масса ТФЦ в неочищенном материале в начальный момент времени, кг/м^2;

M_O – масса продукта в неочищенном материале в текущий момент времени, кг/м^2;

v – объём элемента слоя, м^3;

F_T – площадь контакта элемента слоя продукта с греющей поверхностью, м^2;

ρ – насыпная плотность исходного продукта, кг/м^3;

L – длина зоны сублимации, м;

t – длина элемента слоя ТФЦ, м (см. рисунок 6.3);

l – шаг ленты шнека, м;

ω – частота вращения шнека, с$^{-1}$;

H – высота элемента слоя продукта, м;

β – угол естественного откоса продукта, град;

τ – время сублимации, с;

$d\tau$ – время одного цикла сублимации, с;

T_W – температура греющей поверхности, К;

T_S – температура сублимации, К;

λ_P – коэффициент теплопроводности рыхлого шлака, Вт/(м·К);

ρ_P – плотность рыхлого шлака, кг/м^3;

ΔH – теплота сублимации продукта, Дж/кг.

Формула (6.48) позволяет определить количество продукта, сублимируемого с единицы поверхности слоя. Поэтому для определения скорости сублимации необходимо знать, в первую очередь, экстенсивную характеристику – поверхность сублимации, которая меняется вследствие уменьшения массы продукта в зоне сублимации и интенсивную характеристику – разность давлений насыщенных паров тетрафторидов циркония и гафния над поверхностью сублимации и парциальных паров в атмосфере инертного газа-носителя, зависящую от расхода и температуры газа-носителя.

Площадь поверхности сублимации определяем как сумму площадей всех частиц [203]

$$F_r = 4\pi \cdot \left[(r_{01})^2 \cdot N_1 + (r_{02})^2 \cdot N_2 + \ldots + (r_{0n})^2 \cdot N_n \right]. \qquad (6.53)$$

Массы отдельных частиц каждой фракции в исходном продукте определяем по формуле

$$m_n = \frac{3}{4} \cdot \pi \cdot (r_{0n})^3 \cdot \rho_{T.Ф.}, \tag{6.54}$$

а количество частиц каждой фракции по формуле

$$N_n = \frac{G_T \cdot f_{0n}(r)}{m_n \cdot \rho_{T.Ф.}}, \tag{6.55}$$

где $f_{0n}(r)$ – массовые доли частиц продукта, доли;

$\rho_{T.Ф.}$ – плотность частиц продукта, кг/м^3.

Кинетика сублимации дисперсного материала в потоке газовой фазы в выбранном элементарном объёме сублиматора (рисунок 6.3) описывается уравнением массоотдачи, имеющим вид [203]

$$J = \frac{dG_T}{d\tau} = \frac{\beta}{R_n \cdot T} \cdot (P_H - P_П) \cdot F_r(r), \tag{6.56}$$

где β – коэффициент массоотдачи, м/с;

R_n – газовая постоянная для пара, Дж/(кг·К);

T – температура газа-носителя, К;

P_H – давление пара ТФЦ над поверхностью частиц, Па;

$P_П$ – давление пара ТФЦ в атмосфере газа, Па;

$F_r(r)$ – площадь поверхности частиц, м^2.

В уравнение (6.56) входят неизвестные величины: движущая сила ($\Delta P = P_H - P_П$), поверхность сублимации и коэффициент массоотдачи. Для расчёта поверхности сублимации необходимо учитывать изменение линейных размеров частиц продукта вследствие сублимации. При расчёте радиуса частиц продукта принимаем, что всё тепло, подведённое к массе твёрдой фазы, идёт на парообразование. Тепловой баланс на границе раздела фаз записываем в следующем виде

$$G_{исп} \cdot \Delta H = \left[\alpha_{ГТ}(r) \cdot F_r(r) \cdot (T - \Theta) + \Theta_M\right] \cdot \Delta\tau, \tag{6.57}$$

где Θ_M – тепло, получаемое тетрафторидом циркония за счёт конвективного теплоподвода от потока газа, Дж.

Условно принимаем, что все частицы продукта имеют шарообразную форму, тогда уравнение (6.57) примет вид

$$\frac{4}{3}\cdot\pi\cdot(r_{in})^3\cdot\rho_{T\Phi}\cdot N_n\cdot\Delta H-\frac{4}{3}\cdot\pi\cdot(r_{in+1})^3\cdot\rho_{T\Phi}\cdot N_n\cdot\Delta H= \\ =\left[\alpha_{\Gamma T}(r)\cdot F_r(r)\cdot(T-\Theta)+\Theta_M\right]\cdot\Delta\tau, \quad (6.58)$$

и решая его относительно r_{in+1}, получим

$$r_{in+1}=\sqrt[3]{(r_{in})^3-\frac{3}{4}\cdot\frac{\left[\alpha_{\Gamma T}(r)\cdot F_r(r)\cdot(T-\Theta)+\Theta_M\right]\cdot\Delta\tau}{\pi\cdot\rho_{T\Phi}\cdot N_n\cdot\Delta H}}. \quad (6.59)$$

Паросодержание в выбранном элементарном объёме сублиматора с поверхности, определяемой массой материала и гранулометрическим составом, рассчитываем по формуле:

$$\lambda=\frac{J\cdot\Delta\tau}{L_\Gamma}, \quad (6.60)$$

где J – параметр, определяемый по уравнению (6.56);

L_Γ – масса газовой фазы в элементарном объёме, кг.

Коэффициент массоотдачи определяем из критериальных уравнений. Уравнений, описывающих условия массоотдачи для сублимационных аппаратов с активными газовыми потоками, нет, но для расчёта можно использовать уравнения, описывающие аналогичные процессы в вихревых сушильных аппаратах. Обобщённое уравнение по массообмену, пригодное для инженерной практики имеет вид [96]

$$Nu_\partial=2+0{,}51\cdot\mathrm{Re}^{0,52}\cdot\mathrm{Pr}_\partial^{\,0,33},$$

где Nu_∂ – критерий Нуссельта;

Re – критерий Рейнольдса;

Pr_∂ – критерий Прандтля.

Коэффициент теплоотдачи α_T определяем для нестационарного режима из уравнения [42]

$$\alpha_T=\frac{Ki\cdot\lambda}{d_{cp}}, \quad (6.61)$$

где λ – теплопроводность продукта, Вт/(кг·К);

d_{cp} – средний диаметр частиц продукта, м;

Ki – критерий Кирпичёва, равный

$$Ki = 2{,}63 \cdot 10^{-5} \cdot Fo^{-1,8} \cdot \xi^{0,51} \cdot (\frac{b}{d_{cp}})^{2,9};$$

Fo – критерий Фурье, равный

$$Fo = \frac{a \cdot \tau_1}{d_{cp}^2};$$

ξ – комплекс, характеризующий толщину слоя материала в аппарате

$$\xi = \frac{m_M}{\rho \cdot \omega \cdot Z \cdot D^3};$$

m_M – массовый расход материала, кг/с.

ω – угловая скорость шнека, $с^{-1}$;

τ_1 – время взаимодействия частиц материала с греющей поверхностью, с;

a – температуропроводность продукта, $м^2/с$;

b – высота витков шнека, м;

D – внутренний диаметр аппарата, м;

Z – число заходов витков шнека.

Основными уравнениями математической модели процесса сублимации во второй зоне шнекового сублиматора являются уравнения (6.47)-(6.57), (6.59) и (6.60).

6.2.3 Расчёт сублиматора с подвижным слоем

Экспериментальные исследования (п.1.2.2.2) показали, что на переход тетрафторидов циркония и гафния в сублимированное состояние в аппарате шнекового типа оказывают влияние многие технологические параметры: соотношение газовой и твёрдой фаз, размеры частиц фторида, начальные температуры и физико-химические характеристики веществ и т.д.

Большинство из этих факторов учтены в математической модели, описывающей процесс сублимации. Поэтому эта модель была принята за основу инженерного метода расчёта сублиматоров шнекового типа.

Исходными данными для инженерного расчёта являются следующие параметры:

- расход тетрафторида циркония;
- температуры ТФЦ и инертного газа на входе в аппарат;
- гранулометрический состав ТФЦ;
- физико-химические свойства ТФЦ и инертного газа;
- скорость вращения шнека;
-температура стенки корпуса сублиматора.

Кроме того, необходимо провести предварительный конструктивный расчёт аппарата для выполнения рекомендаций, полученных из экспериментальных исследований сублимации ТФЦ:

1) обеспечить степень заполнения аппарата около 35%. При этом желательно использование ленточного шнека с высотой ленты больше высоты, H', цилиндрического клина (рисунок 3.2), что позволит получать более интенсивное перемешивание ТФЦ на греющей поверхности. Также с целью более полного перемешивания желательно иметь увеличенное расстояние между витками шнека в осевом направлении. Чтобы не происходило сокращения времени пребывания в аппарате ТФЦ, шаг шнека должен иметь величину, при которой угол подъёма винтовой линии витка находился в пределах [204]

$$0 < \beta < \upsilon,$$

где υ – угол трения между частицами и витком шнека;

β – угол наклона витка шнека к образующей корпуса шнека;

$(90 - \beta)$ – угол подъёма винтовой линии;

2) обеспечить время взаимодействия частиц ТФЦ с теплообменной поверхностью в пределах (0,01-0,4) секунды [205]. При этом существует рекомендация [206], что частоту вращения шнека выбирают в диапазоне (3,14-10,5) рад/с (30-100 об/мин). Учесть эти рекомендации можно изменяя число заходов шнека.

Изложенная методика расчёта была проверена применительно к лабораторному шнековому сублиматору, показанному на рисунке 5.11. Для ускорения рас-

чёта была составлена программа для ПЭВМ (приложение Е). Исходные данные для расчёта приведены в таблице 6.3, а результаты расчёта – в таблице 6.4.

Таблица 6.3 – Исходные данные для расчёта шнекового сублиматора

Наименование параметра	Значение параметра
Внутренний диаметр корпуса, м	0,050
Наружный диаметр вала шнека, м	0,022
Шаг витков шнека, м	0,040
Коэффициент полезного действия шнека	0,90
Скорость вращения шнека, $с^{-1}$	0,167
Температура стенки корпуса аппарата, К	1225
Степень заполнения аппарата, доли	0,32
Угол естественного откоса ТФЦ, град	34
Массовый расход ТФЦ, кг/с	0,0091
Порозность слоя ТФЦ	0,525
Средний размер частиц ТФЦ, м	0,00012
Степень сублимации, доли	0,92
Теплоёмкость ТФЦ, Дж/(кг·К)	620,4
Начальная температура ТФЦ, К	293
Насыпная плотность, $кг/м^3$	2175
Теплота сублимации, Дж/кг	1293500
Температуропроводность ТФЦ, $м^2/с$	$1{,}912 \cdot 10^{-7}$
Теплопроводность ТФЦ, Вт/(м·К)	0,258
Температура сублимации, К	1181
Степень черноты ТФЦ, доли	0,332
Содержание примесей в исходном ТФЦ, доли	0,02
Относительное движение фаз	противоток
Скорость инертного газа в аппарате, м/с	0,076
Плотность газа (азот) при нормальных условиях, $кг/м^3$	1,25
Динамический коэффициент вязкости газа при н.у., Па·с	$17 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность газа при н.у., Вт/(м·К)	0,0233
Теплоёмкость газа при н.у., Дж/(кг·К)	1038,9
Начальная температура газа, К	293

Таблица 6.4 – Результаты расчёта

Наименование параметра	Значение параметра
Длина зоны нагрева, м	0,161
Длина зоны сублимации, м	0,206
Скорость сублимации, кг/(м^2·час)	8,82
Время сублимации, с	51,5

Результаты расчёта сравнили с результатами экспериментов, полученных на лабораторной установке со шнековым сублиматором. Сравнительный анализ показал, что удельная скорость сублимации, т.е. отнесённая к единице поверхности слоя ТФЦ, по результатам эксперимента, составляет 8,35 кг/(м^2·час), а рассчитанная по предложенной методике – 8,82 кг/(м^2·час). Расхождение результатов составило 6%, что является допустимой погрешностью для технических расчётов.

6.3 Расчёт объёмных десублиматоров

Расчёт объёмного десублиматора проводится по формулам, приведённым в п. 2.3.1. Для ускорения расчёта были разработаны вычислительные программы SKOR V и SKOR I для ПЭВМ [97]. Программы написаны в математической системе MATHCAD 7.0. Разработанная математическая модель предусматривает определение степени пересыщения паров тетрафторида циркония на заданном расстоянии от охлаждаемой стенки.

Функциональное назначение программ заключается в следующем:

1) программа SKOR V предназначена для решения следующих задач:

- определение режима движения частиц;
- определение скорости падения частиц;
- определение скорости витания и скорости уноса частиц;
- определение диаметра частиц;
- построение графических зависимостей определяемых величин.

2) программа SKOR I предназначена для решения следующих задач:

- определение степени пересыщения парогазовой смеси;

- определение скорости зародышеобразования;

- определение критического радиуса зародыша;

- вычисление диаметра частиц;

- построение графиков зависимости определяемых величин.

Данные для расчёта по программе SKOR V приведены в таблице 6.5. Данные для расчёта по программе SKOR I приведены в таблице 6.6.

Таблица 6.5 – Данные для расчёта по программе SKOR V

Наименование величины	Размерность	Обозначение в формулах	Значение для контрольного примера
Плотность системы (вещества)	кг/м^3	$\rho_т$	4000
Плотность среды (газа)	кг/м^3	$\rho_{ср}$	1,2
Коэффициент формы	–	f	1,7
Температура исходной системы (сублимации)	К	T	900
Вязкость среды	Па·с	$\mu_{ср}$	$24{,}7\cdot10^{-6}$
Постоянная Сатерленда	–	h	124
Скорость поддува	м/с	$U_{под}$	0,06
Шаг по диаметру частиц	мкм	Δd	от 10 до 170

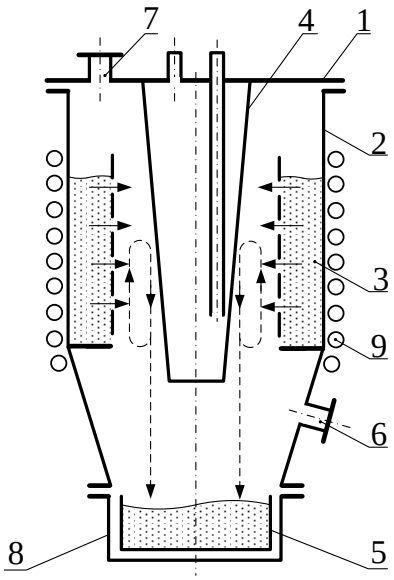
Примеры расчётов по программам SKOR V и SKOR I приведены в приложении Ж.

Результаты расчёта по программам SKOR V и SKOR I могут использоваться при проектировании как поверхностных десублиматоров, так и для объёмной десублимации фторидов. Так, при организации поверхностной десублимации фторидов, когда требуется исключить объёмную десублимацию необходимо, чтобы величина степени пересыщения была близка к критической степени пересыщения, но не превышала её во всей области изменения температуры. Для обогреваемой поверхности сублиматора эта температура, применительно к ТФЦ составляет 1179 К (906 ^{0}С), а для охлаждаемой стенки десублиматора – (1030-1041) К (970$\pm$5 ^{0}С). При организации объёмной десублимации, зная величину степени пересыщения для данной области температур можно определить величину радиуса обра-

Таблица 6.6 – Данные для расчёта по программе SKOR I

Наименование величины	Размерность	Обозначение в формулах	Значения для контрольного примера
Коэффициент (в формуле (2.8) для определения давления P_∞)	–	A	12,7
Коэффициент (в формуле (2.8) для определения давления P_∞)	–	E	11600
Число недостающих соседей в поверхностном слое	–	Δn	1
Толщина монослоя фторида (определяется расчетным путём по длине связи в молекулах фторида)	нм	h	0,2
Изменение энтальпии	Дж/моль	ΔH	215858
Координационное число	–	n	8
Плотность среды	г/см^3	ρ	4,55
Молекулярная масса	г	M	167,22
Температура сублимации	К	T_1	1310
Температура десублимации	К	T_2	1050
Число узлов табулирования	–	i	от 1 до 9

зующихся аэрозолей. Для ТФЦ он составляет от $1{,}1\cdot10^{-5}$ до $1{,}2\cdot10^{-5}$ мм. При температуре (970-981) К, но равновесное давление паров ТФЦ составляет ещё достаточно большую величину ((735-1000) Па) поэтому для более глубокого выделения продукта необходима или вторая ступень десублимации или десублиматор с переменными зонами охлаждения. Это может быть достигнуто на десублиматоре с конической поверхностью, схема которого показана на рисунке 6.4.



1 – крышка; 2 – корпус; 3 – камера для исходного продукта; 4 – охлаждаемый десублиматор; 5 – приёмник десублимата; 6 – патрубок для подачи охлаждающего газа; 7 – выход газа; 8 – днище; 9 – нагреватель

Рисунок 6.4 – Схема десублимационного аппарата с коническим десублиматором

Выводы

1 Разработана и опробирована методика расчёта сублиматоров с неподвижным слоем фторида при разрежении. С использованием этой методики проведён расчёт опытно-промышленного сублиматора Ц-500, предназначенного для переработки тетрафторида циркония гидрометаллургического способа получения с загрузкой до 500 кг по ТФЦ. Это позволило внести ряд существенных изменений в конструкцию аппарата Ц-500, провести его промышленные испытания и внедрить в производство на ПО «Приднепровский химический завод» Конструкция сублимационного аппарата защищена патентом РФ № 1818130.

2 Разработаны методика расчёта шнековых сублиматоров и программа расчёта для этих аппаратов на ПВЭМ. Используя эту программу рассчитана скорость сублимации ТФЦ применительно к лабораторному шнековому сублиматору. Расхождение опытной и рассчитанной скорости сублимации ТФЦ составило 6%.

3 Разработана методика расчёта объёмных десублиматоров и программа расчёта на ПЭВМ.

7 Разработка десублиматора для высокообогащённого гексафторида урана

7.1 Постановка задачи

В целях конверсии высокообогащенного урана, снимаемого с вооружения ядерного оружия, на Сибирском химическом комбинате (СХК) создано производство для переработки высокообогащённого урана (ВОУ) в уран с низкой степенью обогащения изотопом U^{235} (НОУ) с целью использования его в качестве топлива в энергетических ядерных реакторах. Газофторидная часть технологической схемы ВОУ-НОУ – переработка ядерно-чистых оксидов высокообогащённого урана в его гексафторид (фторирование октооксида триурана элементным фтором и десублимация гексафторида урана) создана и действовала на Сублиматном заводе СХК в период с 1996 года по 2013 год [221, 222].

Согласно схеме, в процессе фторирования октооксида триурана (U_3O_8) элементным фтором образуется парогазовая смесь (ПГС), в которой кроме гексафторида урана (ГФУ) присутствуют летучие продукты реакции: кислород, фтороводород, фториды и оксифториды примесных элементов (*Pu, F, N, V, Mo, W, Cr, B, Si, P*). Десублимацию ГФУ из этой смеси проводили в кольцевых горизонтальных десублиматорах (рисунок 7.2), заполненных кольцами Рашига, используемых в качестве фильтра.

Анализ работы этих десублиматоров показал, что они не обеспечивают установленные регламентом технологические параметры процесса по эффективности десублимации ГФУ. Причиной этого является резкое переохлаждение потока парогазовой смеси. Смесь, имеющую на входе в десублимационный аппарат температуру от 100 до 130 ^{0}С, охлаждали жидким азотом. Резкий перепад температур приводил не только к десублимации ГФУ на охлаждаемой поверхности, но и к образованию аэрозолей ГФУ в объёме десублимационного аппарата, которые уносились газовой составляющей ПГС в вентиляционную систему. Мелкодисперсность аэрозолей не позволяла эффективно их улавливать даже при наличии

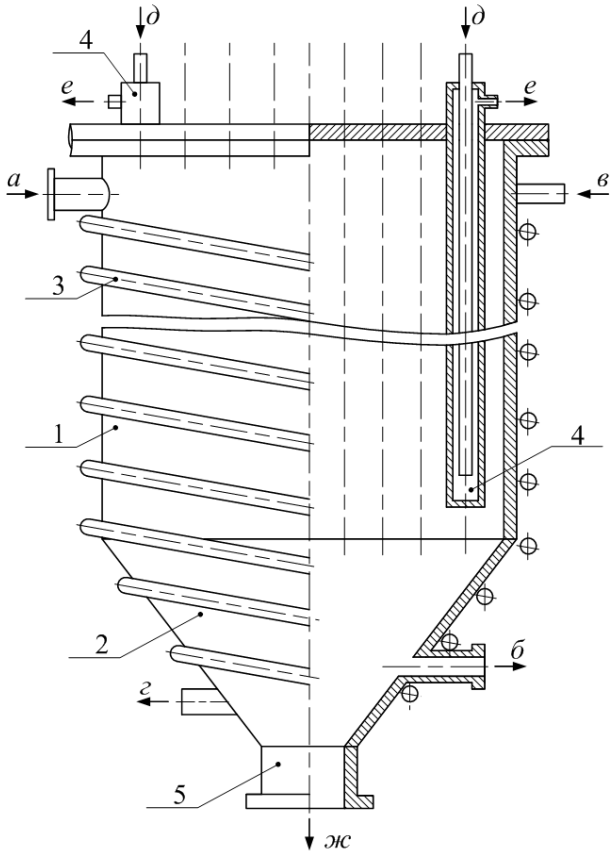
двух последовательно установленных десублиматоров с фильтром в виде колец Рашига и часть целевого продукта (≈ 3-5%) терялся безвозвратно. Излишнее переохлаждение парогазового потока приводило также к неэффективному использованию поверхности десублимации, т.к. десублимат ГФУ накапливается на небольшой площади у входа в аппарат, перекрывает внутреннюю полость десублиматора по всему его сечению и останавливает доступ ПГС к остальной свободной охлаждаемой поверхности десублиматора. Поэтому за весь период эксплуатации десублиматоров не было достигнуто установленное проектом (200-250 кг) наполнение их продуктом. Кроме того происходил большой перерасход жидкого азота, влияющий на себестоимость продукта [223, 224].

Поэтому с целью совершенствования технологического процесса получения обогащённого гексафторида урана путём повышения эффективности производства, снижения себестоимости готовой продукции, увеличения прямого выхода урана в целевой продукт, были проведены исследования по определению оптимальных параметров процесса десублимации и разработке конструкций нового более эффективного десублиматора. Результаты исследований могут быть использованы при десублимации и нерадиоактивных веществ, например, фторидов редких и рассеянных элементов.

7.2 Обзор конструкций десублиматоров для гексафторида урана

Аппараты, конструкции которых представлены ниже, разработаны для десублимации гексафторида урана (ГФУ) с различной степенью обогащения. Основным требованием к оборудованию, используемому в ядерно-топливном цикле, является соблюдение правил ядерной безопасности, поэтому у некоторых из этих аппаратов корпус имеет кольцевую ядерно-безопасную геометрическую форму [228, 229].

На рисунке 7.1 показан аппарат с тепловым сбросом [207] для десублимации низкообогащённого гексафторида урана. Аппарат состоит из цилиндрического корпуса 1 и конического днища 2, обогреваемых змеевиком 3.



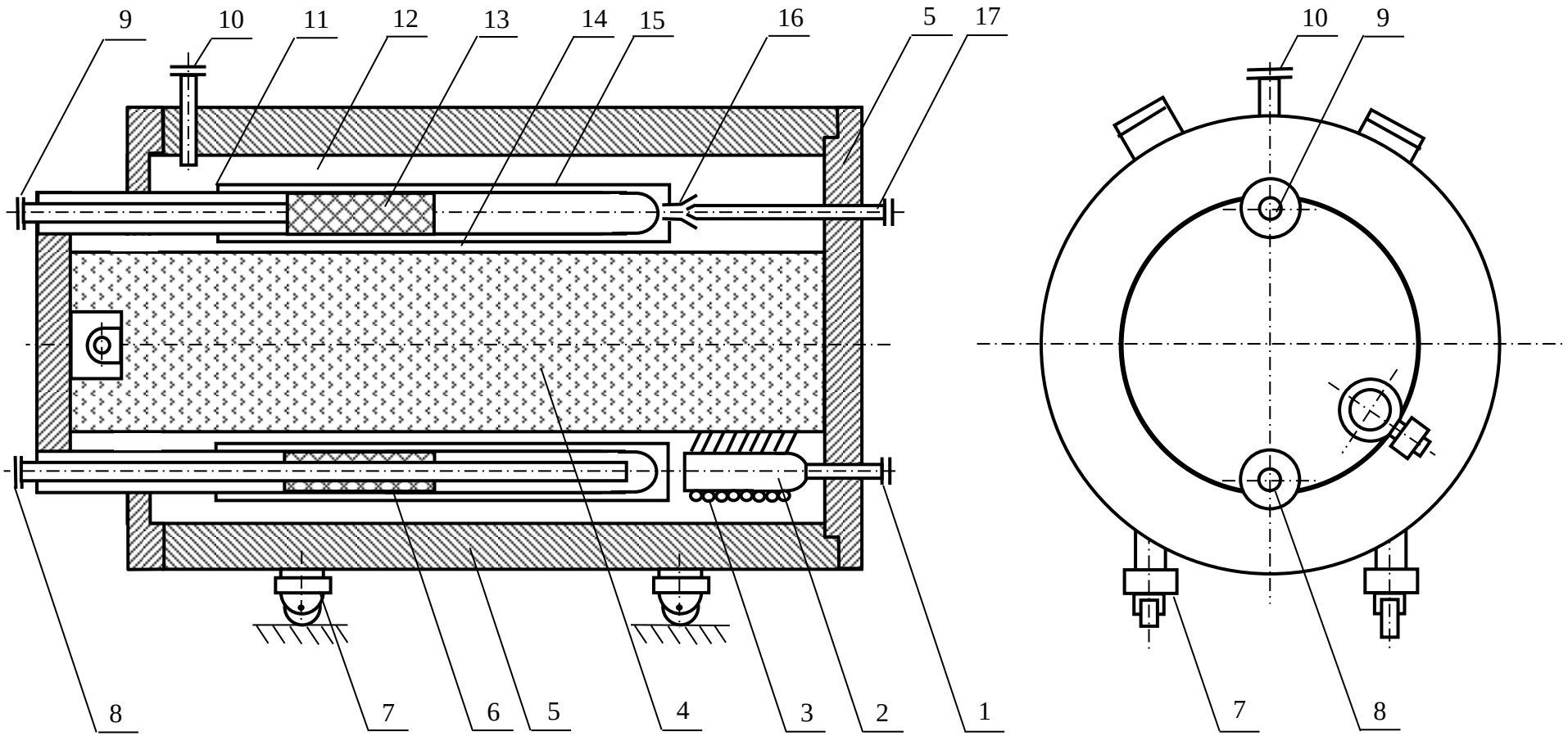
Назначение патрубков: *а, б* – вход и выход технологического газа;
в, г – вход и выход теплоносителя; *д, е* – вход и выход хладагента;
ж – выход твёрдого продукта.

Рисунок 7.1 – Схема десублимационного аппарата с тепловым сбросом

На крышке корпуса расположено несколько рядов трубок Фильда 4, в которые подаётся хладагент или теплоноситель. В аппарат подаётся технологический газ, содержащий пары продукта, из которого на трубках Фильда выделяется десублимат. Периодически, по мере накопления десублимата, в один из рядов трубок Фильда подаётся теплоноситель и с поверхности трубок этого ряда твёрдый ГФУ свободно «сползает» в транспортную ёмкость через патрубок 5. В технологической схеме стоит три аппарата с тепловым сбросом: два основных и один контрольный. Сбросные газы после основных аппаратов направляются на доулавливание ГФУ в контрольный аппарат. Это позволяет исключить потери продукта. Транспортные емкости по мере их заполнения отправляют потребителю. Такие аппараты целесообразно применять в крупнотоннажном производстве.

На рисунке 7.2 показан сублимационный аппарат с кольцевым корпусом [208]. Аппарат работает попеременно в двух режимах: сублимации и десублимации. Для

работы аппарата в режиме десублимации его охлаждают до температуры десублимации гексафторида высокообогащённого урана (ГФУ) из парогазовой смеси. Для этого хладагент (жидкий азот) подают через патрубок 1 в испаритель 2, откуда газообразный хладагент через сопловые каналы эжектора 16 направляется в камеру для теплоносителей 15 и движется, обеспечивая охлаждение кольцевого корпуса 6. Далее газообразный азот выходит из камеры 15 через открытый торец 11 в камере 15 и по зазорам 12, 14 за счёт разрежения, создаваемого эжекторами, возвращается к эжектору 16, где смешивается со свежей порцией хладагента, поступающего из испарителя 2. Часть отработавшего хладагента выводится из аппарата через патрубок 10. После охлаждения кольцевого корпуса 6 до температуры десублимации гексафторида урана, последний подают в корпус 6 через патрубок 8. Сублимируемая часть (ГФУ) из парогазовой смеси осаждается на внутренней поверхности кольцевого корпуса 6. Образующиеся аэрозоли ГФУ частично оседают в фильтрующей вставке 13 из колец Рашига, оставшаяся газовая часть парогазовой смеси выходит из аппарата через патрубок 9. После заполнения десублиматора гексафторидом урана, аппарат нагревают и ГФУ сублимируют из аппарата в контейнер для готовой продукции. Для этого, сначала нагревают корпус 6 до температуры 20 ^{0}С воздухом, подаваемым в эжектор 16 через патрубок 17 из атмосферы. Затем включают кабельный электрический нагреватель 3 и доводят температуру в аппарате до температуры сублимации гексафторида урана. Пары ГФУ выводят из аппарата через патрубок 9, а воздух (теплоноситель), поступающий через эжектор 16, направляется через кольцевую камеру для теплоносителя 15 и по зазорам 12, 14 частично возвращается в камеру 15 эжектором 16, а другая часть воздуха выводится из аппарата через патрубок 10. Наличие центральной поглощающей нейтроны вставки 4, и геометрическая (кольцевая) форма рабочего пространства аппарата позволяют выполнить требования ядерной безопасности при значительной емкости аппарата. В аппарате поверхностная десублимация сопровождалась объёмной десублимацией, что неизбежно приводит к потерям продукта.



1 – ввод жидкого азота; 2 – испаритель; 3 – электронагреватель; 4 – нейтронопоглощающая вставка; 5 – теплоизоляция; 6 – кольцевой корпус; 7 – опоры; 8 – вход ГФУ; 9 – выход ПГС;10 – отвод хладагента; 11 – открытый торец; 12, 14 – зазоры; 13 – фильтрующая вставка; 15 – камера для теплоносителя; 16 – эжектор; 17 – подача сжатого воздуха

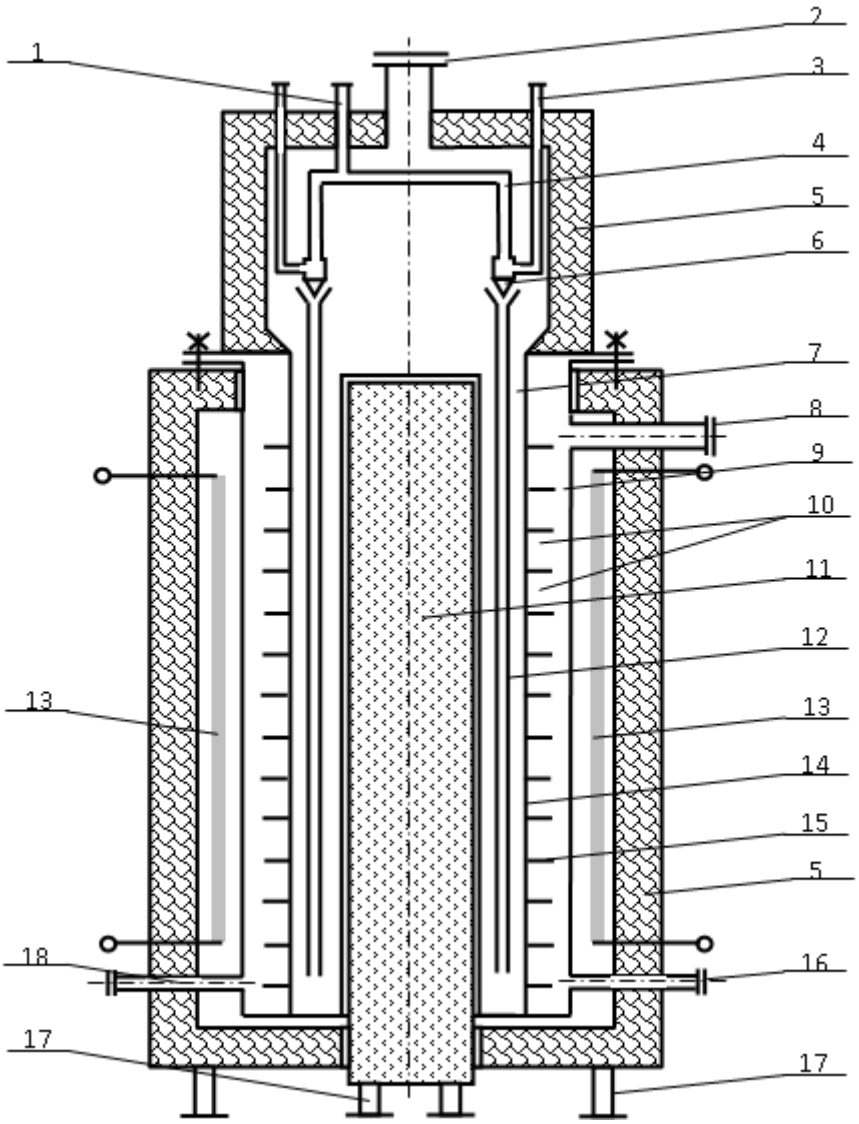
Рисунок 7.2 – Десублимационный аппарат с фильтрующей вставкой

Для предотвращения потерь ГФУ в виде аэрозолей, было предложено подвергнуть эти аэрозоли вторичной сублимации путём их контакта с теплообменными поверхностями, имеющими температуру более высокую, чем температура сублимации ГФУ.

Это предложение было реализовано в ряде конструкций десублиматоров с обогреваемыми наружными стенками.

На рисунке 7.3 показан сублимационный аппарат [209] с кольцевым корпусом у которого обогревается одна наружная стенка.

Аппарат периодического действия работает в двух режимах: сублимации и десублимации. При работе в режиме десублимации жидкий хладагент через патрубок 1 подают в испаритель 4, из которого через эжекторы 6 газообразный азот направляется по трубам 12 в кольцевую камеру 7 для охлаждения внутренней поверхности кольцевого корпуса 14. Через патрубок 8 подают ГФУ в виде парогазовой смеси. Внутри корпус 14 разделен кольцевыми перегородками 15 на кольцевые ячейки 10. Избыток хладагента удаляется из аппарата через патрубок 2. Процесс десублимации проводят при включенном электронагревателе 13, который обогревает наружную стенку корпуса 14. Парогазовая смесь в корпусе проходит через кольцевые зазоры 9, последовательно поступает в кольцевые ячейки 10. Гексафторид урана осаждается на холодных внутренних поверхностях ячеек сублимационной камеры и перегородках 15. Часть паров ГФУ сублимируется в объёме. Эти образующиеся аэрозоли при прохождении в зазоре 9 контактируют с теплой стенкой корпуса 14 и вторично испаряются. Концентрация ГФУ в ПГС при последовательном продвижении последней из ячейки в ячейку снижается в несколько раз, поэтому степень насыщения не достигает критического значения, и десублимация в последних ячейках протекает, в основном, на поверхности.



1 – вход жидкого азота; 2 – отвод хладагента;3 – вход воздуха; 4 – испаритель; 5 – теплоизоляция; 6 – эжектор; 7 – теплообменная камера; 8 – вход ПГС; 9 – кольцевые зазоры; 10 – кольцевые ячейки; 11 – нейтронопоглощающая вставка; 12 – трубки; 13 – электронагреватель; 14 – корпус; 15 – кольцевые ребра; 16 – выход ГФУ; 17 – опоры; 18 – выход ПГС

Рисунок 7.3 – Кольцевой десублимационный аппарат с наружной обогреваемой стенкой

Степень улавливания гексафторида урана поддерживается на уровне величины, обусловленной термодинамически, вплоть до заполнения аппарата ГФУ. Остатки парогазовой смеси отводят из аппарата через патрубок 18. Наличие тёплой стенки в сублимационной камере препятствует закупорива-

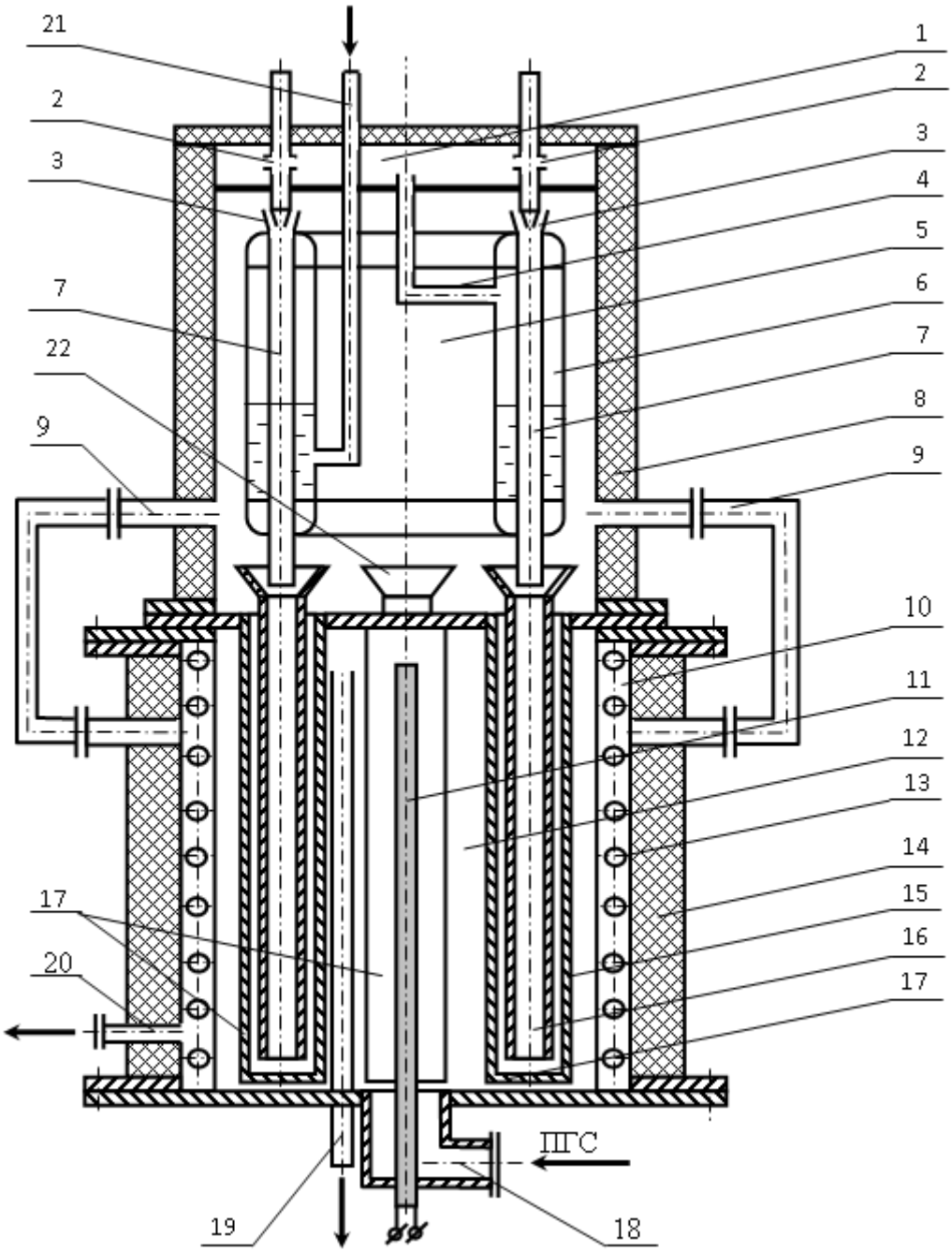
нию проходного сечения кольцевых зазоров 9 гексафторидом урана, обеспечивая свободное прохождение парогазовой смеси.

Для перевода аппарата в режим сублимации подачу хладагента и исходной парогазовой смеси прекращают. Включают нагреватель 13 на большую мощность и доводят температуру в корпусе до температуры сублимации гексафторида урана. Пары ГФУ отводятся из аппарата через патрубок 16. Для ускорения процесса сублимации подают тёплый воздух в камеру 7 для теплоносителей через патрубки 3 с помощью эжекторов 6. Отработанный воздух удаляется из аппарата через патрубок 2 для сдувки.

Сублимационный аппарат надежен в работе, позволяет эффективно и достаточно полно улавливать гексафторид урана из ПГС, но имеет не достаточно развитую поверхность десублимации.

На рисунок 7.4 показан сублимационный аппарат [210], в котором десублимация гексафторида урана проводится на охлаждаемых трубчатых элементах.

Для десублимации гексафторида урана аппарат сначала охлаждают. Для этого жидкий хладагент подают в испаритель 6 через патрубок 21. Образующиеся пары хладагента через трубчатый элемент 4 поступают в коллектор 1, а из него через отверстия 2 – на вход эжекторов 3. При этом пары жидкого азота выполняют функцию эжектирующего газа (потока), создавая на входе труб 7 разрежение. Из внутренних труб 16 пары жидкого азота поступают в наружные трубы 15, вместе образующие двухтрубные теплообменники 17, и далее в камеру 5. Из этой камеры часть газообразного азота направляется в трубы 7 за счет разрежения, создаваемого эжекторами 3, другая часть – через рециркуляционные трубы 9 в камеру для теплоносителя 10 и через патрубок 20 выводится из аппарата. Таким образом, сублимационная камера 12 охлаждают парами жидкого азота через поверхности двухтрубных теплообменников 17, и через поверхность камеры для теплоносителя 10, ограничивающей сублимационную камеру 12. При этом пары жидкого азота



1 – коллектор; 2 – отверстия; 3 – эжектор; 4 – трубчатый элемент; 5 – камера; 6 – испаритель; 7 – труба; 8, 14– теплоизоляция; 9 – рециркуляционная труба; 10 – камера для теплоносителя; 11, 13 – электронагреватель; 12 – сублимационная камера; 15 – наружная труба; 16 – внутренняя труба; 17 – теплообменник; 18 – вход ПГС; 19 – выход ГФУ; 20 – выход хладагента; 21 – вход жидкого азота; 22 – выход ПГС

Рисунок 7.4 – Десублимационный аппарат с десублимацией ГФУ на трубках Фильда

циркулируют в аппарате по двум теплообменным контурам. После достижения в сублимационной камере температуры, соответствующей температуре десублимации гексафторида урана, подают исходную парогазовую смесь че-

рез патрубок 18. Гексафторид урана конденсируется на наружных поверхностях труб 15 двухтрубных теплообменников 17 и на поверхности камеры для теплоносителя 10, примыкающей к сублимационной камере 12. Оставшиеся газы ПГС выводятся из аппарата через патрубок 22 из верхней зоны сублимационной камеры 12. С целью предотвращения забивки патрубка 18 продуктом, периодически включают электронагреватель 11.

Для обеспечения режима сублимации гексафторида урана из аппарата включают на большую мощность нагреватели 11 и 13 и осуществляют прогрев сублимационной камеры 12 до температуры сублимации гексафторида урана. Пары́ ГФУ удаляются из аппарата через патрубок 19.

7.3 Разработка конструкции кольцевого десублиматора с «тёплыми» стенками

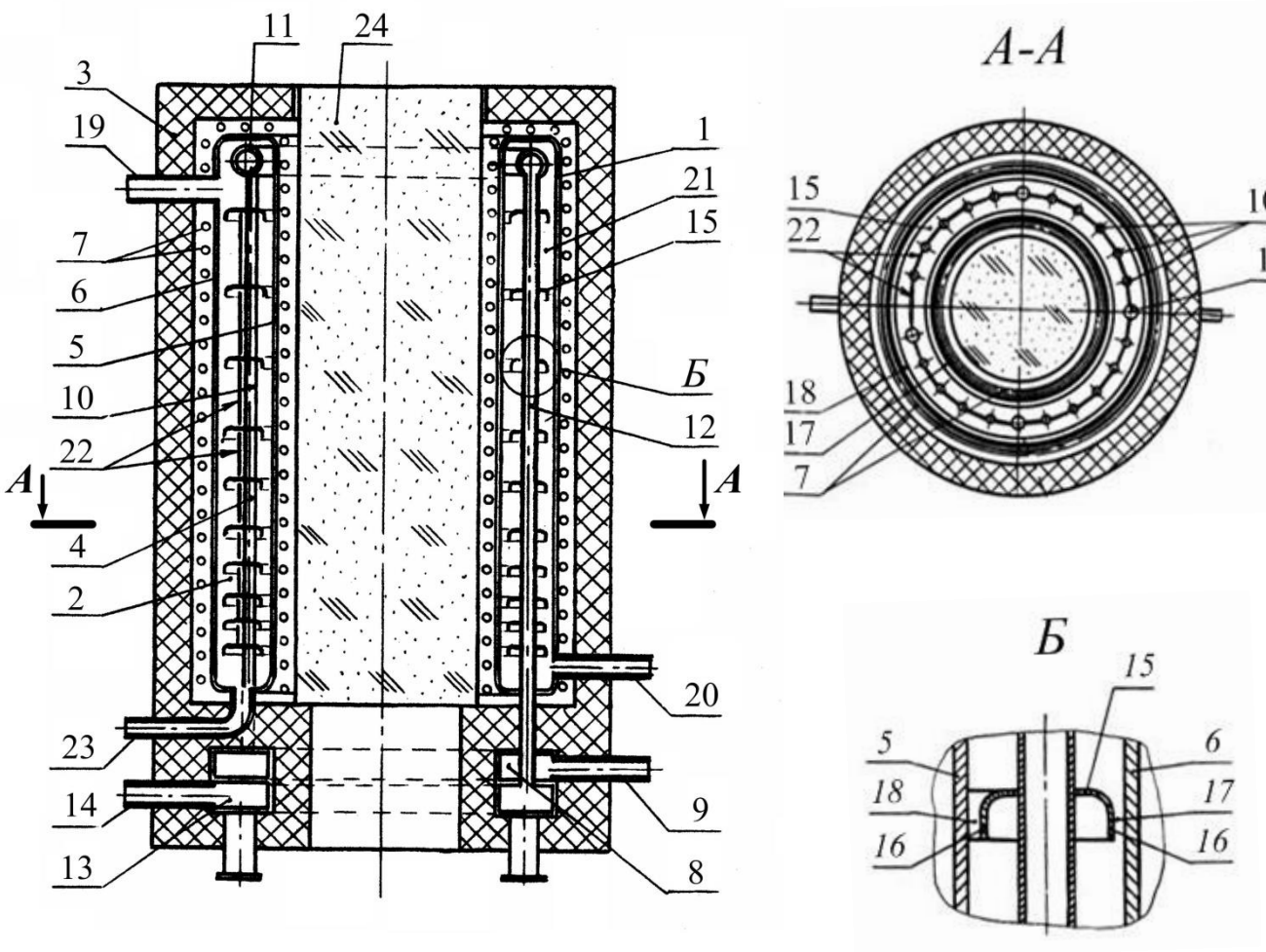
Ранее отмечалось, что поверхностная десублимация неизбежно сопровождается объёмной десублимацией. В результате чего в парогазовой смеси образуются аэрозоли, которые уносятся газовым потоком из аппарата в вентиляционную систему. Такой пылеунос радиоактивного вещества заставляет максимально тщательно контролировать накопление гексафторида урана в фильтрах, изготавливать фильтрационное оборудование в ядерно-безопасном исполнении и приводит к неэффективным потерям продукта с вытекающим отсюда экономическим ущербом [233].

На практике для десублимации высокообогащённого урана в технологическую цепь устанавливают последовательно три десублиматора: рабочий, контрольный и резервный. Каждый из них выполняет свои функции в соответствии с названием, и в каждом из них накапливается ГФУ: основная масса – в рабочем, меньше – в резервном и остатки (следы) – в контрольном десублиматоре. Однако даже при такой сложной системе десублимации мелкодисперсная часть ГФУ неизбежно попадает в систему вентиляции [240, 249].

Используя опыт эксплуатации сублимационного производства, была предложена конструкция десублиматора, в которой предпринята попытка не бороться с объёмной десублимацией, а повторно сублимировать образующиеся аэрозоли и вновь подвергать образующиеся пары́ поверхностной десублимации. Такую повторную сублимацию и десублимацию предложено повторять многократно в пределах корпуса одного десублиматора до выхода из аппарата газовой смеси с минимальным содержанием в ней ГФУ. Исходя их этих предпосылок была предложена конструкция десублиматора для высокообогащённого гексафторида урана с “тёплыми” стенками [211, 247, 254], схема которой показана на рисунке 7.5.

С целью соблюдения ядерной безопасности поперечное сечение корпуса десублиматора имеет форму кольца.

Десублиматор содержит корпус 1, с сублимационной камерой 2, который заключён в теплоизолирующий кожух 3. Теплообменная камера 4 расположена соосно с корпусом. Теплообменная камера имеет внутреннюю стенку 5 и наружную стенку 6, обогреваемые нагревателем 7. Камера 4 содержит кольцевой коллектор 8 с патрубком 9 для ввода теплоносителя, теплообменные трубки 10, кольцевой сборный коллектор 11, трубки 12 для отвода теплоносителя в кольцевой коллектор 13 с патрубком 14 для вывода теплоносителя из камеры. Трубки 10 и 12 установлены по окружности в сублимационной камере, а коллекторы 8 и 13 расположены вне этой камеры. На трубках 10 и 12 установлены кольцевые перегородки 15 с отбортовкой 16, которая направлена по ходу технологического газа. Перегородки 15 установлены с зазорами 17 и 18 относительно обогреваемых стенок 5 и 6 и с шагом, убывающим в направлении от патрубка 19 для входа исходного технологического газа к патрубку 20 для выхода остатка технологического газа. С помощью перегородок 15 сублимационная камера 3 разделена на ряд последовательно расположенных кольцевых сублимационных ячеек 21, объём которых уменьшается по мере уменьшения расстояния между перегородками.



1 – корпус; 2 – сублимационная камера; 3 – теплоизолирующий кожух; 4 – теплообменная камера; 5, 6 – стенки корпуса; 7 – нагреватель; 8 – кольцевой коллектор; 9 – ввод теплоносителя, 10 – теплообменные трубки; 11 – кольцевой сборный коллектор; 12 – трубки для отвода теплоносителя; 13 – кольцевой коллектор; 14 – отвод теплоносителя; 15 – перегородки; 16 – отбортовка перегородок; 17, 18 – зазоры; 19 – вход парогазовой смеси; 20 – выход парогазовой смеси; 21 –сублимационные ячейки; 22 – перемычки 23 – выход десублимата; 24 – нейтронопоглощающая вставка.

Рисунок 7.5 – Десублиматор кольцевой с «тёплыми» стенками

Трубки 10 и 12 снабжены перемычками 22, выполненными из листовой стали. Патрубок 23 предназначен для вывода десублимата из сублимационной камеры. В аппарате осуществляется противоток хладагента и технологического газа и регулирование нагрева стенок 5 и 6 сублимационной камеры. Десублиматор может быть иметь при необходимости центральную поглощающую нейтроны вставку 24 размещенную в корпусе 1.

Аппарат периодического действия работает в двух режимах: десублимации и сублимации. При работе в режиме десублимации хладагент (пары́

жидкого азота, хладона или солевой рассол) через патрубок 9 подают в кольцевой коллектор 8, где он распределяется по теплообменным трубкам 10. Отработанный хладагент, посредством сборного коллектора 11, отводящих трубок 12 и кольцевого коллектора 13 через патрубок 14 выводят из теплообменной камеры 4. Расход хладагента регулируют в зависимости от разности температур хладагента на входе и выходе из камеры 4. Процесс десублимации проводят при включённом нагревателе 7, который обогревает стенки 5 и 6 сублимационной камеры до температуры, не допускающей десублимацию гексафторида урана. Технологический газ, представляющий собой смесь паров ГФУ и инертных газов, поступает через патрубок 19, распределяется по кольцевому пространству в верхней части сублимационной камеры 3, проходит через зазоры 17, 18 и последовательно поступает в кольцевые ячейки 21. Гексафторид урана, десублимируясь, осаждается на поверхности трубок 10 и с двух сторон на перемычках 22. Часть паров ГФУ за счёт объёмной десублимации образует аэрозоли, которые сублимируются вторично при контакте с обогреваемыми стенками 5 и 6 при прохождении технологического газа в зазорах 17 и 18. Отбортовка 16 на перегородках 15 увеличивает время контакта аэрозолей с обогреваемыми стенками, что позволяет гарантированно сублимировать аэрозоли, предотвращая их унос из сублимационной камеры, увеличивая тем самым степень десублимации ГФУ из технологического газа. Перемычки 22 увеличивают поверхность десублимации аппарата. При последовательном прохождении технологического газа из ячейки в ячейку концентрация гексафторида урана снижается и становится ниже критического значения, поэтому десублимация его в нижней части сублимационной камеры происходит только на охлаждаемой поверхности. Наличие обогреваемых стенок сублимационной камеры препятствует закупориванию зазоров 17 и 18 десублиматом, обеспечивая свободное прохождение технологического газа вдоль всей сублимационной камеры, а наличие двух этих зазоров уменьшает сопротивление прохождению технологическому газу.

Для перевода аппарата в режим сублимации подача хладагента и технологического газа прекращается. Нагревателем 7 доводят температуру в аппарате до температуры плавления ГФУ и продукт выводится из сублимационной камеры через патрубок 23. Для ускорения процесса плавления в теплообменную камеру 4 подают тёплый сухой воздух через патрубок 9, а отработанный воздух удаляется из камеры через патрубок 14. Плавление ГФУ начинается со стороны патрубка 23 выхода десублимата, что способствует минимизации сопротивления для выхода продукта.

Десублиматоры [212, 213], показанные на рисунке 7.6, предназначены для работы с низкообогащённым ураном или другими нерадиоактивными фторидами редких и рассеянных элементов и с целью увеличения единичной производительности имеют бóльшую вместимость. Для условий работы с нерадиоактивными веществами кольцевая форма аппарата способствует более развитой поверхности десублимации и свободному прохождению ПГС в аппарате. Оба аппарата аналогичные по конструкции, но при большой высоте аппарата более предпочтительна конструкция, показанная на рис. 6.19, б. Она позволяет дополнительно подавать хладагент в теплообменную камеру по патрубкам 23 и тем самым поддерживать по всей высоте зоны десублимации необходимый перепад температуры между хладагентом и ПГС. Аппарат содержит цилиндрический кольцевой корпус 1, заключённый в теплоизолирующий кожух 2. В корпусе соосно расположены кольцевая сублимационная камера 3 и камера 4 для теплоносителей. Сублимационная камера имеет внутреннюю стенку 5 и наружную стенку 6, обогреваемые нагревателями 7 и 8. Камера 4 для теплоносителей содержит нижний кольцевой элемент 9 с патрубком 10 для ввода теплоносителя, кольцевые секции 11 и верхний кольцевой элемент 12 с патрубком 13 для вывода теплоносителя из камеры. Кольцевые элементы 9, 12 и секции 11 разделены поперечными кольцевыми перегородками 14. В кольцевых перегородках 14 имеются отверстия 15, посредством которых последовательно сообщаются между собой кольцевой эле-

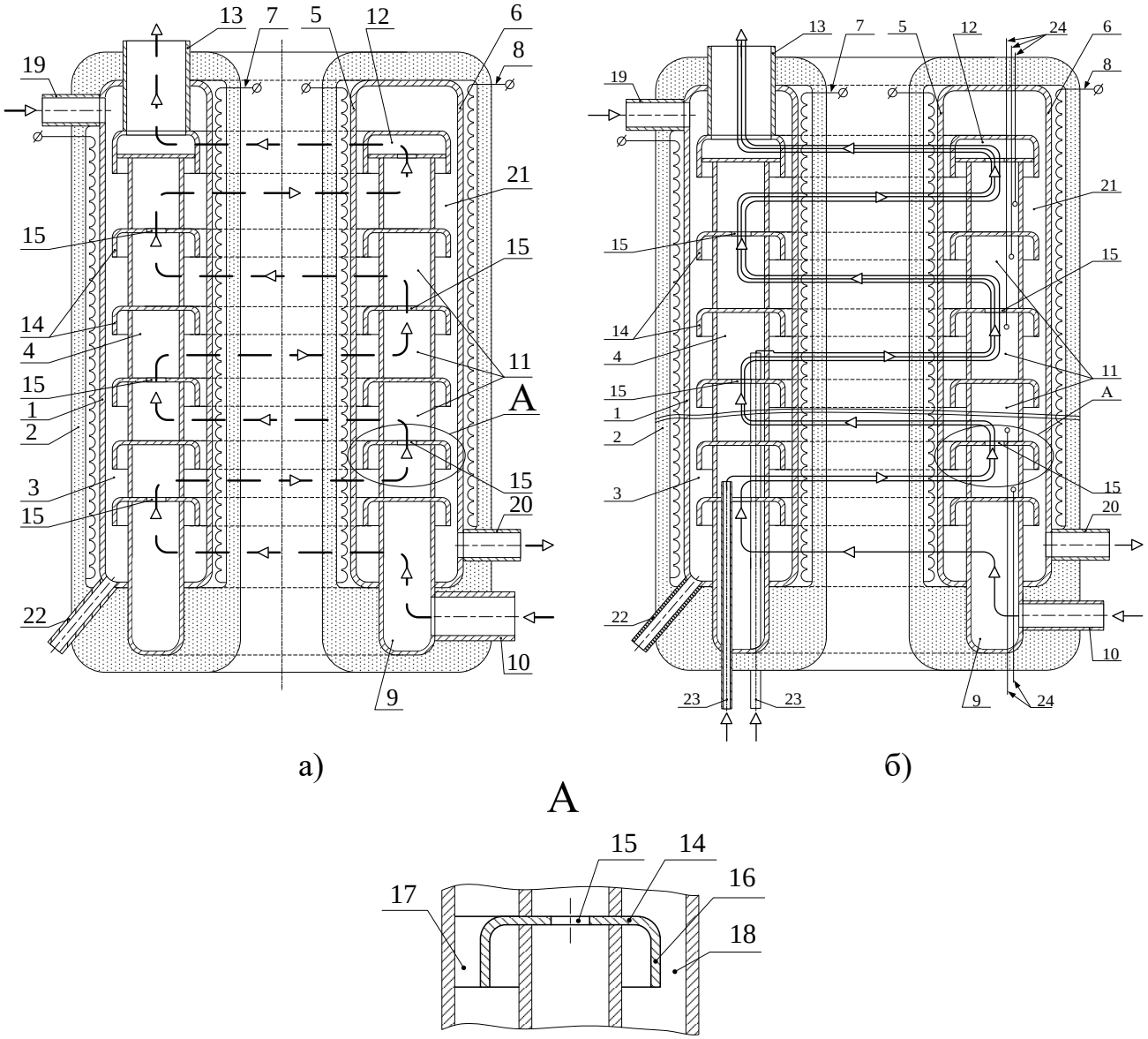


Рисунок 7.6 – Кольцевые десублиматоры с увеличенной вместимостью

мент 9,секции 11 и кольцевой элемент 12. Отверстия расположены диаметрально друг напротив друга на двух соседних перегородках. Кольцевые перегородки 14 имеют отбортовки 16 (см. выносной элемент А), которые расположены в сублимационной камере 3 и направлены по ходу технологического газа. Между отбортовками 16 и обогреваемыми стенками 5 и 6 имеются зазоры 17 и 18. Перегородки 14 установлены с шагом, убывающим в направлении от патрубка 19 для ввода технологического газа к патрубку 20 для вывода технологического газа. Перегородки 14 делят сублимационную камеру 3 на кольцевые ячейки 21. Патрубок 22 предназначен для вывода десублимата

из сублимационной камеры. Регулирование нагрева стенок 5 и 6 сублимационной камеры осуществляется электронагревателями 7 и 8. Для регулирования температуры стенок секций 11, каждая (или некоторые) из них имеет патрубок 23 для подачи (или отбора) дополнительного теплоносителя в эти секции. При этом температура теплоносителя, и соответственно стенки секции 11, контролируется датчиками 24 для измерения температуры.

При работе в режиме десублимации хладагент (пары жидкого азота, хладона или рассол) через патрубок 10 подают в нижний кольцевой элемент 9, где он распределяется по всему элементу и через отверстие 15 поступает в кольцевую секцию 11, расположенную выше. Проходя последовательно все секции и верхний кольцевой элемент 12, отработанный (нагретый) хладагент выходит через патрубок 13 из камеры 4 для теплоносителей. Процесс десублимации проводят при включённых нагревателях 7 и 8, обогревающих стенки 5 и 6 сублимационной камеры до температуры, не допускающей десублимацию гексафторида урана. Технологический газ, представляющий собой смесь паров ГФУ и инертных газов, поступает через патрубок 19, распределяется по кольцевому пространству в верхней части сублимационной камеры 3, проходит через зазоры 17, 18 и последовательно поступает в кольцевые ячейки 21. Гексафторид урана, десублимируясь, осаждается на охлаждаемых поверхностях кольцевых элементов 12, 9 и секций 11. Часть паров ГФУ за счёт объёмной десублимации образует аэрозоли, которые сублимируются вторично при контакте с обогреваемыми стенками 5 и 6 во время прохождения технологического газа в зазорах 17 и 18. Отбортовка 16 на перегородках 14 увеличивает время контакта аэрозолей с обогреваемыми стенками, что позволяет гарантированно сублимировать аэрозоли, предотвращая их унос из сублимационной камеры и увеличивая тем самым степень десублимации ГФУ из технологического газа. Наличие обогреваемых стенок сублимационной камеры препятствует закупориванию зазоров 17 и 18 десублиматом, обеспечивая свободное прохождение технологического газа вдоль всей суб-

лимационной камеры, а наличие двух этих зазоров уменьшает сопротивление прохождению технологическому газу.

Так как концентрация паров ГФУ уменьшается по высоте аппарата сверху вниз, то существует необходимость регулировать и температуру конденсации, предупреждая таким образом, критические параметров системы “температура–концентрация паров ГФУ”. Для регулирования температуры конденсации каждая (или некоторые) секции 11 имеют патрубок 23 для дополнительной подачи теплоносителя. Подавая (или отбирая) теплоноситель в секцию 11, в камере 4 для теплоносителя по высоте аппарата можно регулировать температуру стенок секции 11 в диапазоне, предотвращающем образование аэрозолей. Температура в камере 4 по высоте контролируется датчиками 24, установленными в каждой секции 11. Регулируя расходы хладагента в патрубках 10 и 23 по разности температур в камере 4 и стенок 5 и 6 можно добиться максимального и равномерного по высоте заполнения аппарата десубликатом.

Для перевода аппарата в режим сублимации подача хладагента и технологического газа прекращают. Нагревателями 7 и 8 доводят температуру в аппарате до температуры плавления ГФУ при соответствующем повышении давления паров ГФУ в аппарате. Расплавленный ГФУ через патрубок 22 сливают из сублимационной камеры. Для ускорения процесса плавления в камеру 4 можно подавать тёплый сухой воздух через патрубок 10, а отработанный воздух удаляют из камеры через патрубок 13. Плавление ГФУ начинается со стороны патрубка 22 вывода десублимата, что способствует минимизации сопротивления для отходящего продукта.

С целью сокращения времени нагрева и опорожнения десублиматора возможна дополнительная подача тёплого воздуха через патрубки 23.

7.4 Разработка методики расчёта десублиматора для высокообогащённого ГФУ

7.4.1 Математическая модель десублимации ГФУ в десублиматоре

Эффективная работа предложенного десублиматора (рисунок 7.5) зависит от степени заполнения его десублимируемым продуктом: чем больше заполнен аппарат без признаков проскока аэрозолей, тем эффективней работа аппарата. Поэтому необходимо организовать нарастание слоя десублимата на охлаждаемой поверхности, обеспечивая последовательное (от патрубка входа ПГС к патрубку её выхода) и максимальное заполнение аппарата при гарантии свободного прохода парогазовой смеси вдоль стенок по всему кольцевому сечению десублиматора.

Структурная схема поверхностного многокамерного десублиматора с «тёплой» стенкой показана на рисунке 7.7.

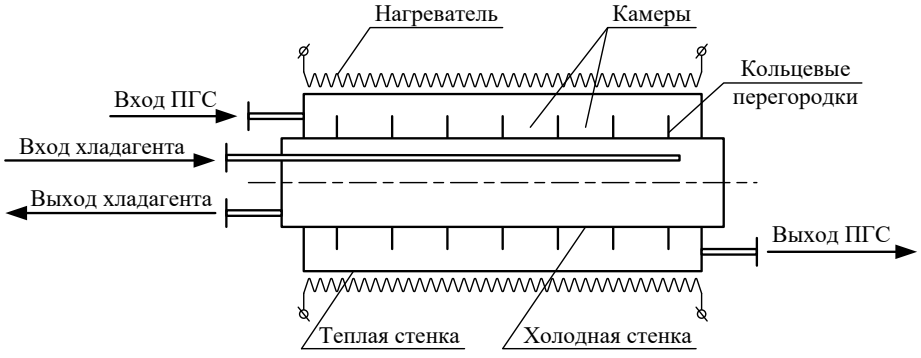
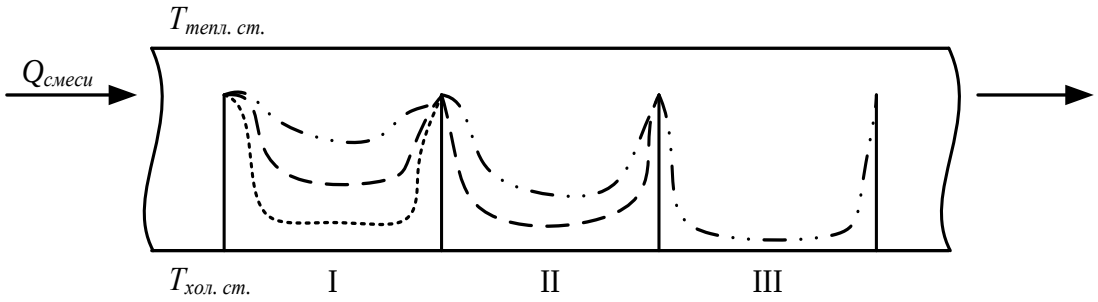


Рисунок 7.7 – Структурная схема многокамерного десублиматора с «тёплой» стенкой

В таком аппарате десублимация целевого продукта будет происходить между кольцевыми перегородками в нескольких последовательно расположенных кольцевых камерах, где формируется динамический фронт десублимации. По мере заполнения первых камер, фронт перемещается к выходу из аппарата (см. рисунок 7.8).



линия ····· – заполнение камеры I в начальный момент времени десублимации;
линия – – – – образование слоя десублимата в камере II по мере заполнения камеры I;
линия —··— – последующее заполнение камеры III

Рисунок 7.8 – Распределение десублимата по камерам десублиматора

При этом механизм заполнения камер десублиматора следующий. В начальный момент времени десублимация продукта происходит преимущественно в первой камере (линия·····). По мере заполнения камеры I начинается образование слоя десублимата в камере II (линия – – – –). Причем, в этот период в камере II слой формируется за счёт проскока аэрозолей из камеры I, то есть камера II при этом выполняет функцию контрольной. При дальнейшем протекании процесса появляется десублимат и в камере III (линия —··—).

Такой процесс наблюдался при выполнении опытных работ по заполнению подобных камер фторидами вольфрама, рения и других легколетучих фторидов металлов. Отмечалось, что квазистационарный режим десублимации занимает одновременно не более трёх камер. При этом за время полного заполнения камеры I камера II заполнялась на (85-90) %, камера III – на (10-15) %, а остальные камеры оставались практически чистыми. Зона десублимации постепенно перемещается вдоль аппарата от камеры к камере, по мере заполнения начальных камер.

Десублиматор предложенной конструкции обладает рядом преимуществ:

- обеспечивает постоянную производительность на период заполнения всех камер, за исключением двух последних (контрольных);

- минимизирует аэрозольный проскок целевого продукта;

- гарантирует прохождение парогазовой смеси вдоль обогреваемой стенки;

- позволяет снизить затраты хладагента на десублимацию за счёт исключения потерь холода в окружающую среду.

Анализ процесса десублимации и механизма заполнения десублиматора позволили подойти к разработке его физической и математической модели применительно для многокамерного аппарата с «теплой» стенкой, приведённые в работе [214].

Во время десублимации в аппарате одновременно происходят процессы тепло- и массообмена при ламинарном и переходном режимах течения парогазовой смеси переменного состава, нарастание слоя десублимата с изменением его теплофизических свойств и условий процесса.

Расчёт гидродинамики в рабочем объёме камеры проводился на основе системы полных стационарных осесимметричных осреднённых дифференциальных уравнений Навье-Стокса эллиптического типа, записанных в переменных завихрённость Ω и функция тока ψ. Для замыкания системы уравнений использовалась двухпараметрическая k-ω модель турбулентности Уилкокса [215]. Все уравнения записаны в цилиндрической системе координат, где r – радиальная и z – аксиальная координаты. Исходная система уравнений в консервативном дивергентном и безразмерном виде записывается следующим образом:

- уравнение переноса завихрённости Ω, полученное из уравнений движения путём исключения градиента давления

$$\begin{aligned}&\mathrm{Re}\cdot r\cdot\left[u_r\cdot\frac{\partial\Omega}{\partial r}+u_z\cdot\frac{\partial\Omega}{\partial z}\right]-\frac{\partial}{\partial r}\left[r\cdot(1+\nu_t)\cdot\frac{\partial\Omega}{\partial r}\right]-\frac{\partial}{\partial z}\left[r\cdot(1+\nu_t)\cdot\frac{\partial\Omega}{\partial z}\right]=\\&=\frac{\partial}{\partial r}\left\{\Omega\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left[r\cdot(1+\nu_t)\right]\right\}+r\cdot\frac{\partial}{\partial z}\left(\Omega\cdot\frac{\partial\nu_t}{\partial z}\right)+2\cdot\frac{\partial^2\nu_t}{\partial z^2}\cdot\frac{\partial u_z}{\partial r}+\frac{\partial}{\partial r}\left[\Omega\cdot(1+\nu_t)\right]+\\&+2\cdot\frac{\partial^2\nu_t}{\partial r\partial z}\cdot\left(\frac{\partial u_r}{\partial r}-\frac{\partial u_z}{\partial z}\right)-2\cdot\frac{\partial^2\nu_t}{\partial r^2}\cdot\frac{\partial u_r}{\partial z};\end{aligned}\qquad(7.1)$$

- уравнение Пуассона для определения функции тока ψ, полученное из уравнения непрерывности

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=\Omega\cdot r^2+\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial r}, \qquad (7.2)$$

где приняты следующие обозначения

$$\Omega=\frac{1}{r}\cdot\left(\frac{\partial u_r}{\partial z}-\frac{\partial u_z}{\partial r}\right);\quad u_r=\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial z};\quad u_z=-\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial r};\quad \nu_t=\mathrm{Re}\cdot\frac{k}{\omega};$$

- уравнение переноса кинетической энергии турбулентных пульсаций k

$$\begin{aligned}&\mathrm{Re}\cdot r\cdot\left[u_r\cdot\frac{\partial k}{\partial r}+u_z\cdot\frac{\partial k}{\partial z}\right]-\frac{\partial}{\partial r}\left[r\cdot(1+\sigma\cdot\nu_t)\frac{\partial k}{\partial r}\right]-\frac{\partial}{\partial z}\left[r\cdot(1+\sigma\cdot\nu_t)\frac{\partial k}{\partial z}\right]=\\&=r\cdot Gen-\frac{2}{r}\cdot\left(\frac{2}{3}\cdot k+\frac{\nu_t}{\mathrm{Re}}\frac{\partial u_z}{\partial z}\right)-\mathrm{Re}\cdot r\cdot C_\mu\cdot k\cdot\omega\end{aligned}, \qquad (7.3)$$

где k – кинетическая энергия турбулентных пульсаций;

ω – удельная скорость диссипации кинетической энергии;

- уравнение переноса удельной скорости диссипации ω

$$\begin{aligned}&\mathrm{Re}\cdot r\cdot\left[u_r\frac{\partial\omega}{\partial r}+u_z\frac{\partial\omega}{\partial z}\right]-\frac{\partial}{\partial r}\left[r\cdot(1+\sigma\cdot\nu_t)\frac{\partial\omega}{\partial r}\right]-\frac{\partial}{\partial z}\left[r\cdot(1+\sigma\cdot\nu_t)\frac{\partial\omega}{\partial z}\right]=\\&=r\cdot\frac{\omega}{k}\cdot(C_1\cdot Gen-C_2\cdot\mathrm{Re}\cdot k\cdot\omega),\end{aligned} \qquad (7.4)$$

где приняты обозначения и значения констант

$$Gen=\nu_t\cdot\left\{\left(\frac{\partial u_r}{\partial z}+\frac{\partial u_z}{\partial r}\right)^2+2\cdot\left[\left(\frac{\partial u_r}{\partial r}\right)^2+\left(\frac{u}{r}\right)^2+\left(\frac{\partial u_z}{\partial z}\right)^2\right]\right\};$$

$$\sigma=0{,}5;\ C_\mu=0{,}09;\ C_1=\frac{C_2}{C_\mu}-\frac{\sigma\cdot\chi^2}{\sqrt{C_\mu}};\ C_2=\frac{5}{6}\cdot C_\mu;\ \chi=0{,}4.$$

Кроме перечисленных параметров в уравнениях использованы константы, обозначения и наименования которых приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Обозначения и наименования констант в уравнениях (7.1-7.4)

Обозначение	Наименование
Ω	Завихрённость
ψ	Функция тока
ν_t	Коэффициент турбулентной вязкости
k	Кинетическая энергия турбулентных пульсаций
ω	Удельная скорость диссипации кинетической энергии
σ, C_μ, C_1, C_2	Модельные константы

Система дифференциальных уравнений (7.1-7.4) решалась численно методом конечных разностей. Получаемые конечно-разностные аналоги приводились к итерационной формуле Либмана, которые решались с применением метода последовательного приближения. Для получения монотонной сходимости к решению использовалась последовательная нижняя релаксация для всех искомых функций, кроме функции тока. Для функции тока использовалась верхняя релаксация, что повышает скорость сходимости к решению.

В качестве граничных условий на твёрдых поверхностях использовали условие прилипания и непроникновения смеси через поверхность. Значение удельной скорости диссипации ω_w на стенке определяли из условия

$$\omega_w = \frac{6}{\mathrm{Re}\cdot C_2 \cdot r^2}\,. \tag{7.5}$$

Для завихрённости Ω_w на стенках применяли условие Тома [216], которое для нашего случая можно записать в виде

$$\Omega_w = \frac{2\cdot(\psi_{w-1}-\psi_w)}{(r\cdot\Delta r)^2}, \tag{7.6}$$

где ψ_w, ψ_{w-1} – значения функций тока на стенке и в соседнем со стенкой узле разностной сетки, соответственно.

В выходном сечении рассматриваемой области использовали мягкое условие установления $\partial f / \partial z = 0$, записываемое для всех зависимых переменных. На входной границе задавали равномерные или постоянные значения искомых переменных.

Поле температуры в рассматриваемой области определяли с использованием уравнения переноса теплоты, которое в безразмерном виде для избыточной температуры $\Theta = (T - T_{хол})/(T_{тепл} - T_{хол})$, где $T, T_{тепл}, T_{хол}$ – температура текущая, тёплой и холодной стенки, соответственно, можно записать в виде

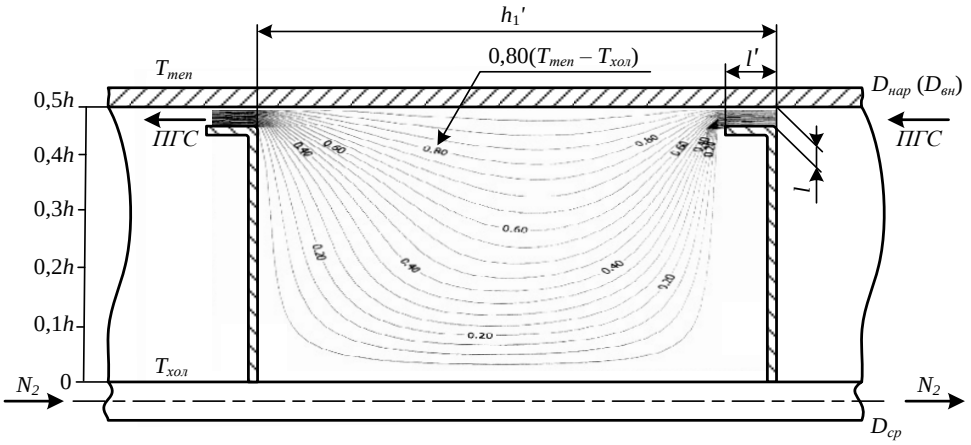
$$\mathrm{Re}\cdot\mathrm{Pr}\cdot r\cdot\left[u_r\cdot\frac{\partial\Theta}{\partial r}+u_z\cdot\frac{\partial\Theta}{\partial z}\right]=\frac{\partial}{\partial r}\left[r\cdot\left(1+\nu_t\cdot\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Pr}_t}\right)\frac{\partial\Theta}{\partial r}\right]+\frac{\partial}{\partial z}\left[r\cdot\left(1+\nu_t\cdot\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Pr}_t}\right)\frac{\partial\Theta}{\partial z}\right], \tag{7.7}$$

где Pr – критерий Прандтля;

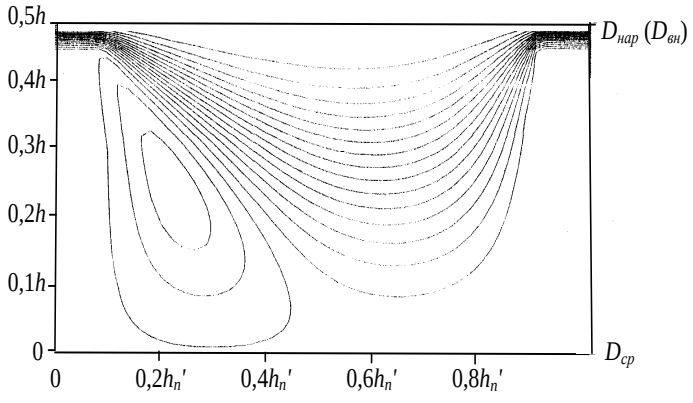
Pr_t = 0,7-1,0.

Численная реализация программы построена на языке Pascal, графическое оформление результатов расчётов осуществлялось с использованием пакета Surfer-32.

Используя разработанную математическую модель, были получены распределения линий температуры и тока парогазовой смеси в камере многокамерного десублиматора с «тёплой» стенкой, приведённые на рисунке 7.9.



а



б

h – ширина кольцевой полости аппарата, равная 0,04 м;
h_n' – расстояние между тарелками, м

Рисунок 7.9 – Распределение относительной температуры (а) и линий тока (б) в камере многокамерного десублиматора

Используя результаты расчёта, было составлено техническое задание [214] на создание многокамерного десублиматора для гексафторида высокообогащённого урана и разработана конструкторская документация для изготовления этого аппарата. В конструкции десублиматора учтены требования ядерной безопасности, необходимость получения развитой поверхности десублимации и исключение уноса ГФУ из аппарата в виде паров и аэрозолей.

Опытный образец десублиматора был рассчитан с использованием разработанной программы применительно к десублимации гексафторида урана из потока реальной газовой смеси и изготовлен (чертежи № К10716) на Ремонтно-механическом заводе АО «Сибирский химический комбинат». Основные геометрические размеры приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Основные геометрические размеры десублиматора с «тёплыми» стенками

№ п/п	Наименование параметра	Обозначение	Значение
1	Наружный диаметр корпуса, м	$D_{нар}$	0,50
2	Внутренний диаметр корпуса, м	$D_{вн}$	0,42
3	Высота аппарата, м	L	1,0
4	Средний диаметр кольцевой полости, м	$D_{ср}$	0,46
5	Ширина кольцевой полости, м	h	0,04
6	Диаметр трубок для подачи хладагента, м	d_1	0,014
7	Диаметр трубок для отвода хладагента, м	d_2	0,020
8	Количество трубок для подачи хладагента, шт.	n_1	31
9	Количество трубок для отвода хладагента, шт.	n_2	11
10	Кольцевой зазор от края тарелки до наружной и внутренней стенок корпуса, м	l	0,004
11	Количество тарелок в аппарате, шт.	n_3	11
12	Количество камер в аппарате, шт.	n_4	10
13	Высота борта тарелки, м	l'	0,008
14	Расстояние между тарелками 1-10 (сверху вниз), м	$h_{1\text{-}4}'$	0,130
		h_5'	0,09
		h_6'	0,08
		h_7'	0,07
		$h_{8\text{-}10}'$	0,05
15	Свободный объём кольцевого пространства аппарата, м^3	V_{an}	0,0459

7.4.2 Десублимация ГФУ в опытном аппарате

7.4.2.1 Определение оптимальных режимов десублимации

Исследование десублимации ГФУ в десублиматоре с «тёплой» стенкой было проведено с целью подтверждения работоспособности десублиматора предложенной конструкции и определения оптимальных температурных режимов процесса десублимации обогащённого гексафторида урана при обеспечении максимального заполнения десублиматора продуктом [217].

В общем случае оптимальным режимом десублимации будет режим, при котором процесс идёт с минимальным образованием аэрозолей и, соответственно, с минимальными потерями продукта без установки дополнительного оборудования, например, контрольных десублиматоров. Этот вариант пригоден для вновь проектируемых производств. Применительно к нашему случаю, когда имеется налаженное производство, более целесообразным было установить исследуемый десублиматор (КИ) в технологическую цепь параллельно с существующим оборудованием, как показано на рисунке 7.10, где обозначены КО – десублиматор «основной», КК – десублиматор «контрольный».

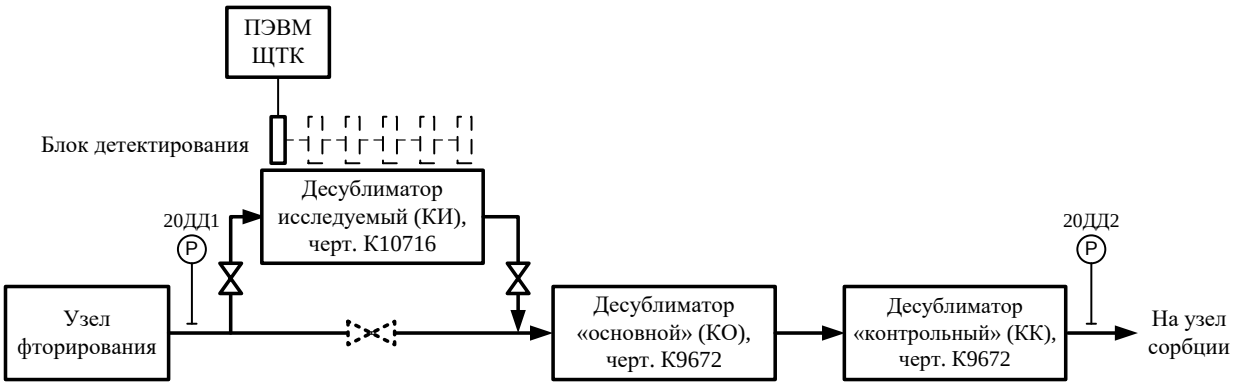


Рисунок 7.10 – Схема включения исследуемого десублиматора в технологическую установку

Для такого варианта подключения десублиматора оптимальным режимом будет такой, когда десублиматор КИ заполняется ГФУ, а часть продукта в случае «проскока» аппарата будет десублимироваться в двух других десублиматорах КО и КК, из которых этот продукт также периодически извлекается для дальнейшей переработки и не относится к потерям.

Для охлаждения исследуемого десублиматора применяли пары́ жидкого азота, а не сам жидкий азот, как для десублиматоров КО и КК. Для этого использовали испаритель жидкого азота оригинальной конструкции [218, 219]. Схема обвязки (включения) исследуемого десублиматора с испарителем жидкого азота, показана на рисунке 7.11.

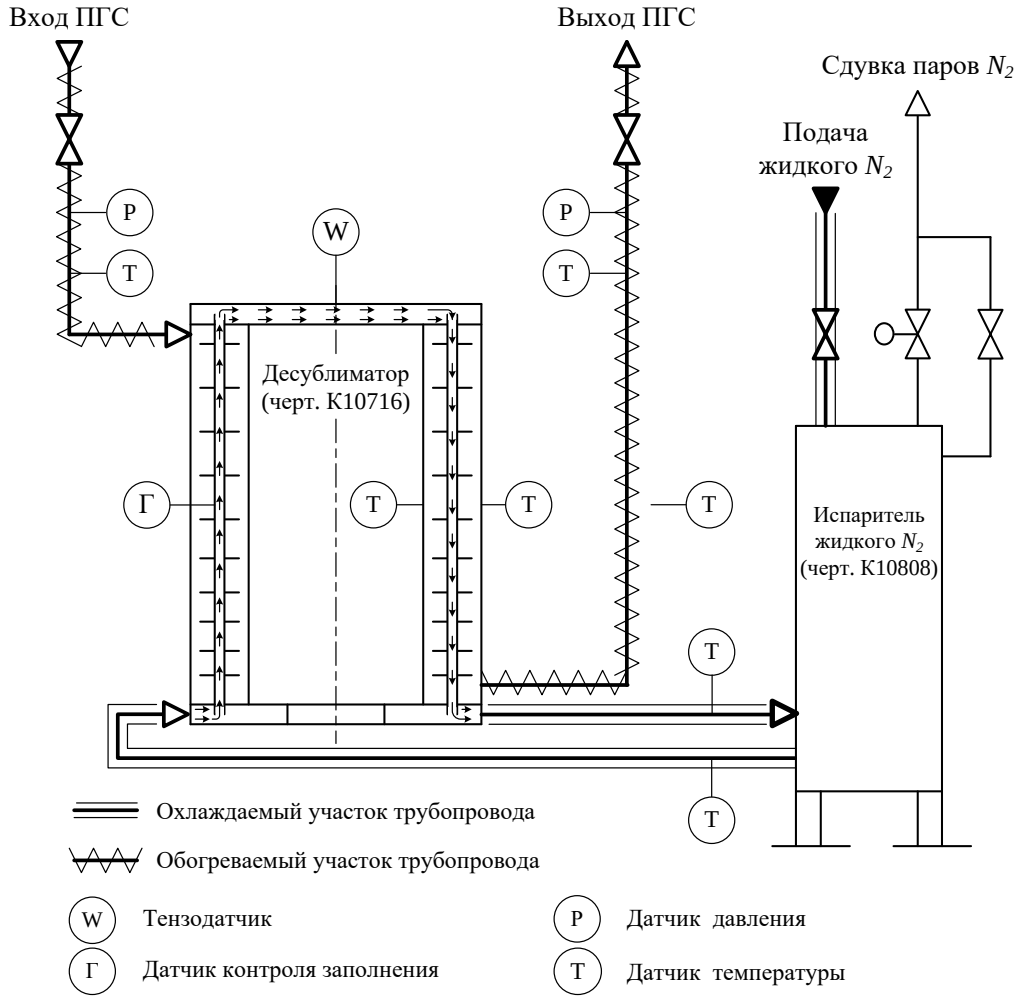


Рисунок 7.11 – Схема обвязки десублиматора с испарителем жидкого азота

Изменение массы десублимата в аппарате определяли с помощью тензодатчиков, установленных на десублиматорах КИ и КО.

Используя многолетний опыт работы сублиматного производства на Сибирском химическом комбинате, в качестве исследуемых были выбраны следующие значения температур:

- для обогреваемых («тёплых») стенок, t_m, – 70, 60, 50, 40 ^{0}C;

- для охлаждаемой поверхности десублиматора, t_x, – минус 40, минус 30, минус 20, минус 10 ^{0}C.

Результаты проведённых исследований представлены в таблице И.1, а графические зависимости заполнения высокообогащённым гексафторидом урана исследуемого (КИ) и основного (КО) десублиматоров от времени десублимации представлены на рисунках 7.13-7.18.

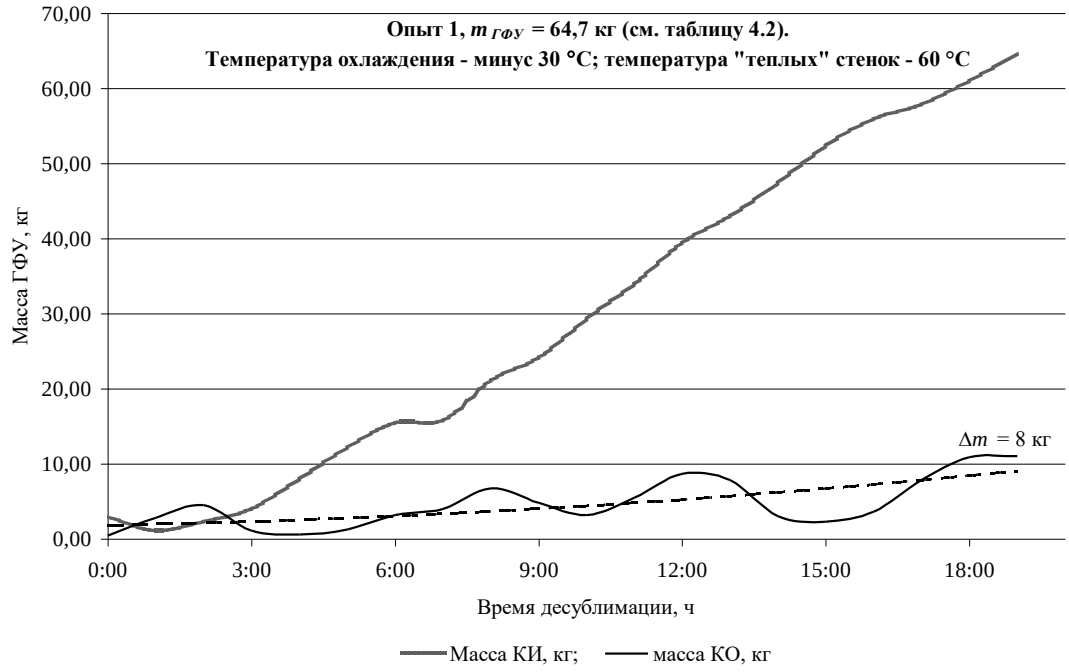


Рисунок 7.13 – Зависимость заполнения гексафторидом урана исследуемого (КИ) и основного (КО) десублиматоров от времени десублимации (опыт 1)

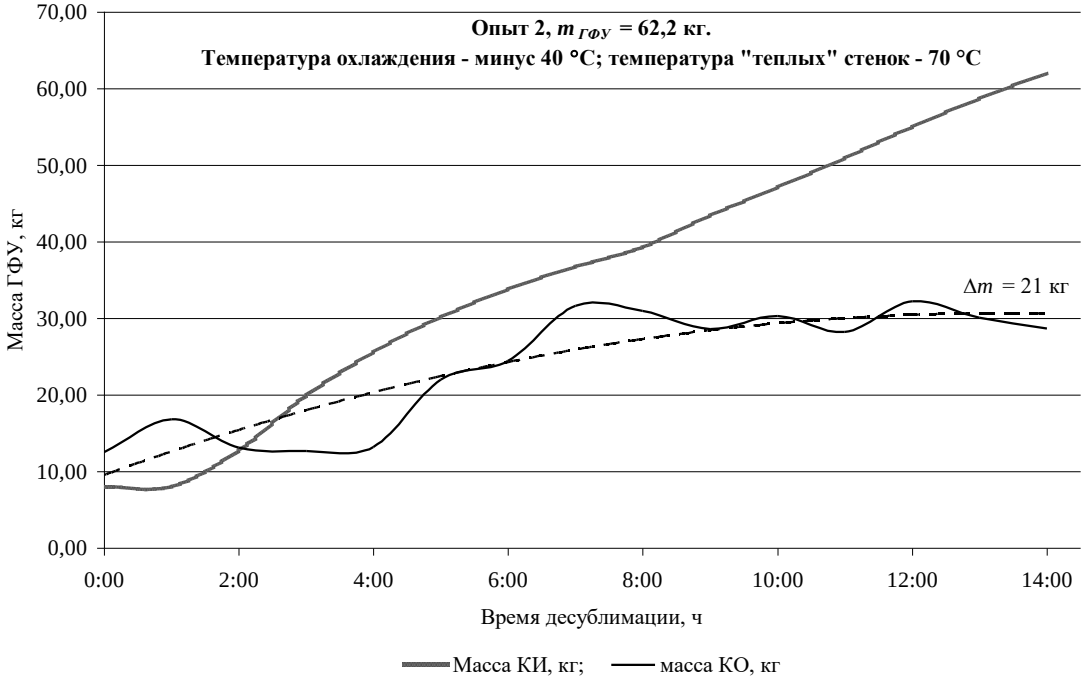


Рисунок 7.14 – Зависимость заполнения гексафторидом урана исследуемого (КИ) и основного (КО) десублиматоров от времени десублимации (опыт 2)

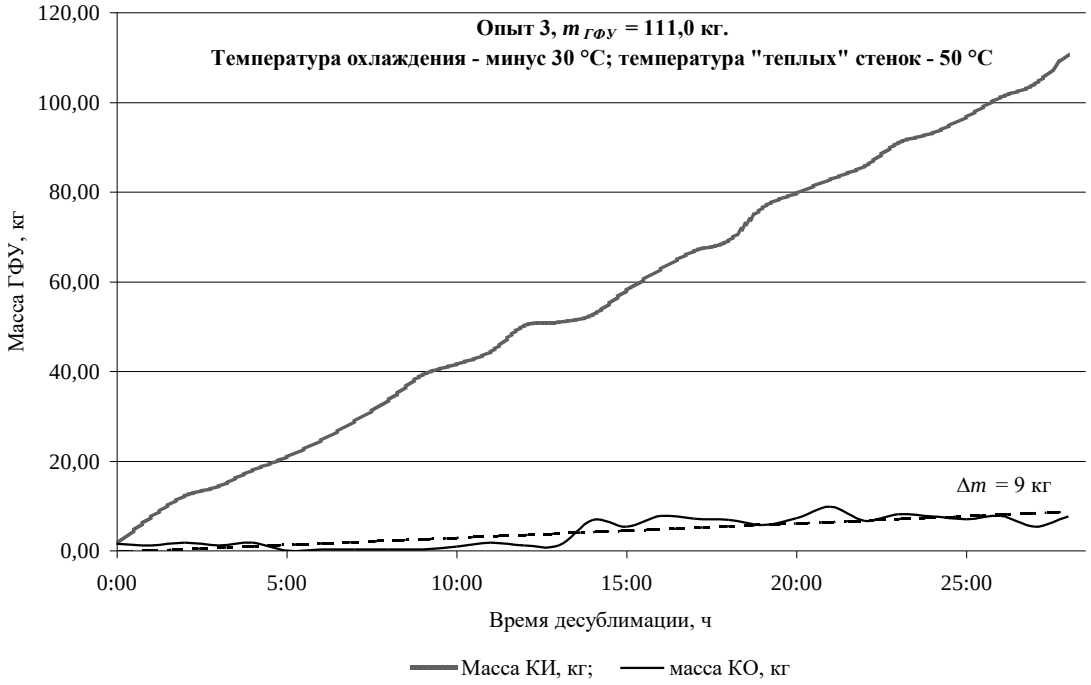


Рисунок 7.15 – Зависимость заполнения гексафторидом урана исследуемого (КИ) и основного (КО) десублиматоров от времени десублимации (опыт 3)

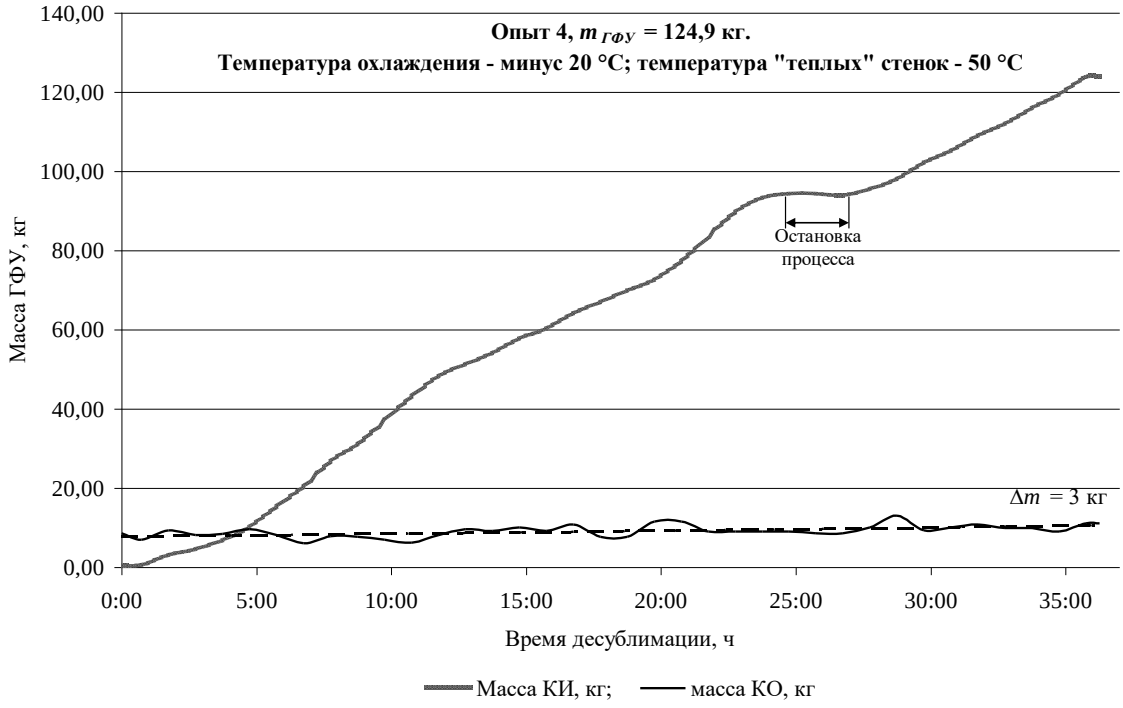


Рисунок 7.16 – Зависимость заполнения гексафторидом урана исследуемого (КИ) и основного (КО) десублиматоров от времени десублимации (опыт 4)

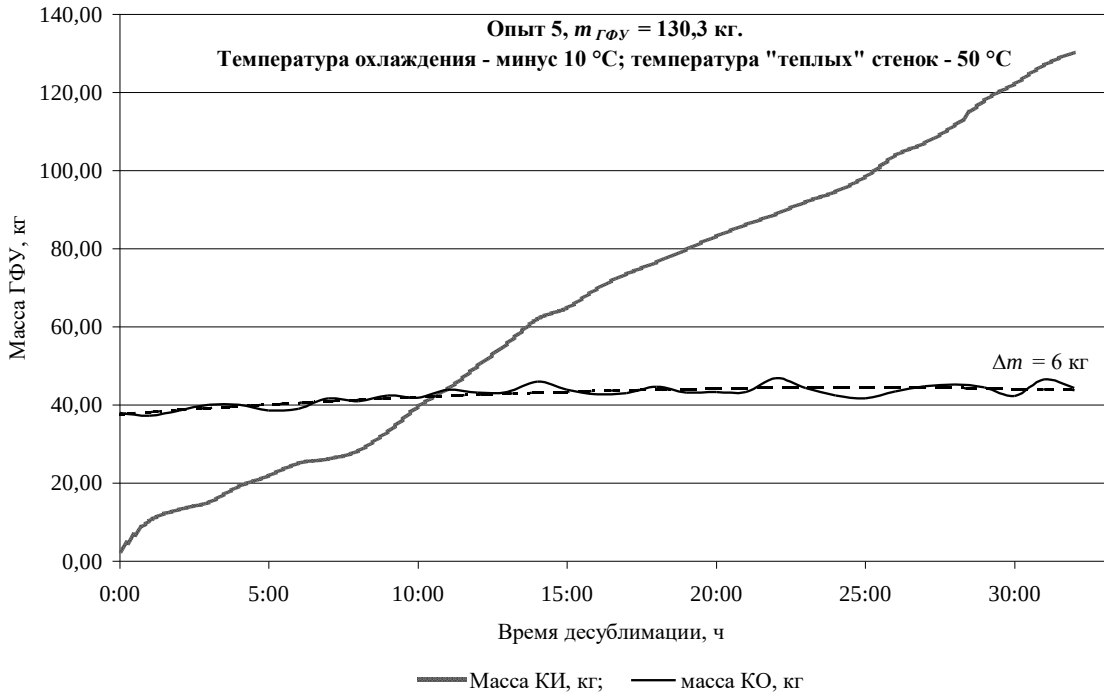


Рисунок 7.17 – Зависимость заполнения гексафторидом урана исследуемого (КИ) и основного (КО) десублиматоров от времени десублимации (опыт 5)

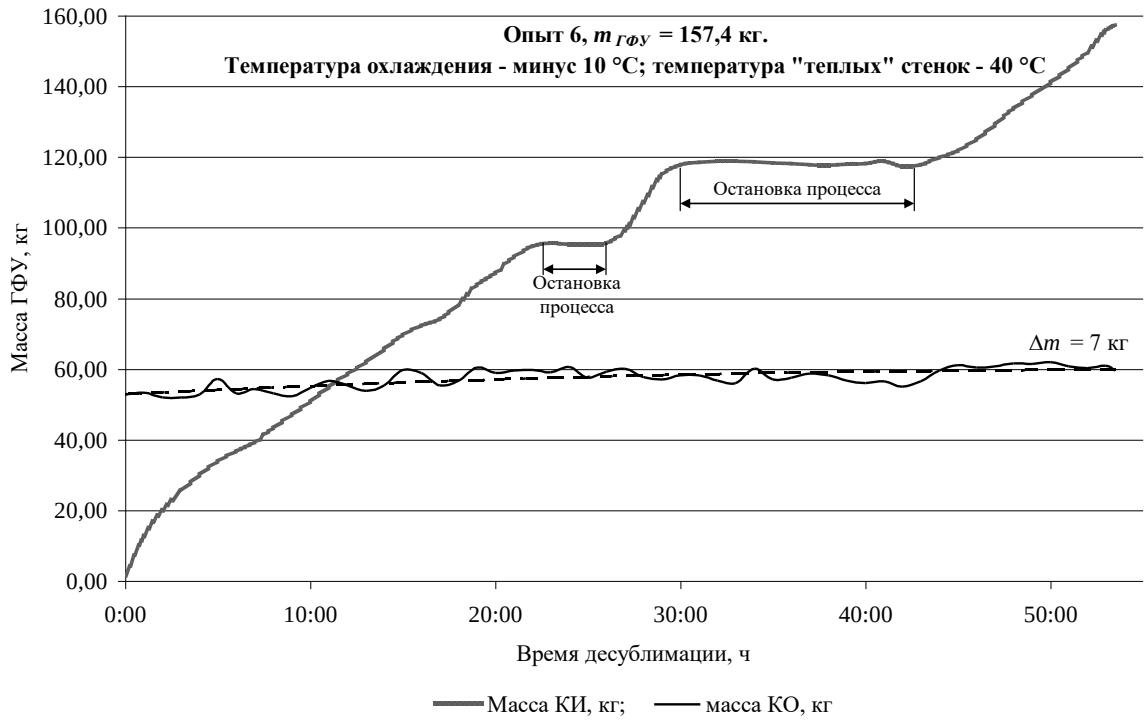


Рисунок 7.18 – Зависимость заполнения гексафторидом урана исследуемого (КИ) и основного (КО) десублиматоров от времени десублимации (опыт 6)

Анализ результатов, представленных из опыта 1 и рисунка 7.13, показывает, что при заполнении исследуемого десублиматора КИ (черт. К10716) ГФУ с температурами «тёплых» стенок 60 ^{0}С и «холодной» поверхности десублимации минус 30 ^{0}С, наполнение аппарата продуктом составило 64,7 кг (степень заполнения 34,9 % от теоретической степени заполнения десублиматора). Одновременно с этим на основном десублиматоре КО увеличение массы ГФУ, Δm, составила около 8 кг, что происходит, по-видимому, из-за интенсивного образования аэрозолей. Синусоидальное изменение массы в КО можно объяснить реакцией тензодатчиков аппарата на открытие клапана подачи жидкого азота в испаритель. Для сглаживания этих значений применили полиномиальную аппроксимацию (пунктирная линия).

Во время второго опыта (рисунок 7.14) при температурах «тёплых» стенок 70 ^{0}С и «холодной» поверхности десублимации минус 40 ^{0}С наполнение аппарата продуктом составило 62,2 кг (степень заполнения 33,6 %).

В отличие от первого эксперимента в самом начале процесса десублимации на основном десублиматоре (КО) образовался десублимат ГФУ массой 10 кг, прибыль которого в ходе эксперимента составила 21 кг. Такое течение процесса десублимации можно также объяснить интенсивным образованием аэрозолей ГФУ при резком переохлаждении парогазовой смеси у охлаждаемой поверхности десублиматора и достаточно высокой температурой «тёплых» стенок, которая способствуют проскоку ГФУ из десублиматора КИ в виде пара.

В третьем опыте (рисунок 7.15) при температурах «тёплых» стенок 50 ^{0}С и поверхности десублимации минус 30 ^{0}С наполнение аппарата продуктом составило 110,0 кг (степень заполнения 59,5 %). При этом на основном десублиматоре образовался десублимат ГФУ массой 9 кг.

Четвёртый опыт (рисунок 7.16) при температурах «тёплых» стенок 50 ^{0}С и поверхности десублимации минус 20 ^{0}С показал наполнение аппарата 124,9 кг (степень заполнения 67,5 %). На основном десублиматоре в начальный момент десублимировалось около 9 кг ГФУ с дальнейшим увеличением Δm = 3 кг.

В пятом опыте (рисунок 7.17) при температурах обогреваемых стенок 50 ^{0}С и охлаждаемой поверхности десублимации минус 10 ^{0}С в аппарате десублимировалось 130,3 кг (степень заполнения 70,4 %), а на основном десублиматоре в начальный момент десублимировалось около 38 кг ГФУ с дальнейшим увеличением Δm = 6 кг.

В шестом опыте (рисунок 7.18) при температурах обогреваемых стенок 40 ^{0}С и охлаждаемой поверхности десублимации минус 10 ^{0}С в аппарате десублимировалось 157,4 кг (степень заполнения 85 %), однако на основном десублиматоре в начальный момент десублимировалось около 53 кг ГФУ с дальнейшим увеличением Δm = 7 кг.

Десублиматор в каждом из опытов отключался от установки после фиксации приборами давления 20ДД1 и 20ДД2 (рисунок 7.10) увеличения сопротивления в технологической схеме, которое препятствовало проходу парогазовой смеси через десублиматор дальнейшему его заполнению. Так,

аппарат отключили в опыте 1 после 19 часов работы, в опыте 2 – после 14 часов, в опыте 3 – около 28 часов, в опыте 4 – 36 часов, в опыте 5 – 32 часа, в опыте 6 – 53 часа.

На рисунках 7.14 и 7.16, полученных в опытах 2, 4 и на рисунках 7.17 и 7.18 в опытах 5 и 6, видно, что в течение первых 1-1,5 часов работы исследуемого десублиматора при выбранных температурах стенок происходит значительный унос гексафторида урана, который улавливался в десублиматоре КО.

В опытах 4 и 6 на рисунках 7.16 и 7.18 на линии прибыли массы ГФУ в исследуемом десублиматоре отмечены горизонтальные участки «остановка процесса», которые соответствуют временно́му периоду, когда работа аппарата была приостановлена из-за плановой остановки процесса фторирования оксидов урана.

Проведённые эксперименты показали:

- предложенная конструкция десублиматора с «тёплой» стенкой является работоспособной и пригодной для десублимации высокообогащённого гексафторида урана;

- для ведения оптимального режима десублимации ГФУ во вновь проектируемых установках необходимо поддерживать в десублиматоре температуру охлаждаемых стенок минус 30 ^{0}С, температуру тёплых стенок 50 ^{0}С. При этом степень заполнения аппарата составит около 60 %.

Оптимальные температуры поверхности десублимации, определённые в ходе исследований, совпадают с данными, полученными путём математического моделирования процесса десублимации ГФУ, представленными в других работах [220]. Так, при температуре поверхности десублимации минус 10 ^{0}С фронт десублимации сдвигается в зону входа газа в аппарат, при этом эффективность работы более холодных нижних ступеней десублиматора снижается (рисунки 7.19-7.22), что говорит о подавлении процесса образования аэрозолей в зоне максимальной концентрации ГФУ в газовом потоке, испытывающим резкое переохлаждение при контакте с «холодной» поверхностью десублимации.

7.4.2.2 Распределение ГФУ на охлаждаемой поверхности десублиматора

Проведённые выше исследования позволяют определить только количество десублимируемого гексафторида урана в десублиматоре, т.е. степень заполнения при различных температурах его стенок. Вместе с тем представляет интерес рассмотреть, как распределяется этот продукт на охлаждаемой кольцевой поверхности десублиматора.

Для решения поставленной задачи провели ряд экспериментов, во время которых в десублиматоре КИ контролировали распределение десублимата ГФУ по охлаждаемой поверхности десублимации (по высоте и периметру). Контроль проводили путём регистрации у наружной поверхности десублиматора КИ интенсивности гамма-излучения с помощью системы радиометрического контроля (СРК).

Распределение ГФУ при подаче парогазовой смеси в десублиматор сверху. При исследовании гамма-датчик располагали на металлическом штативе, с помощью которого датчик перемещали в заданные точки по высоте и периметру аппарата. Показания датчика выводили на тренды ПЭВМ ЩТК, что позволяло контролировать динамику заполнения десублиматора в режиме настоящего времени. Гамма-датчик периодически, по мере заполнения десублиматора, снимали с опорной стойки и проводили кратковременные измерения (около 10 с) в положениях I-IV по периметру и точках 1-5 по высоте аппарата, как показано на рисунке 7.19.

По результатам измерений интенсивности гамма-излучения в показанных 20 точках, рассчитывали толщину слоя десублимата ГФУ. Показания экспериментов и результаты расчёта приведены в таблицах И.2 и И.3. Приняв, что десублиматор заполняется симметрично относительно плоскости проходящей через его вертикальную ось, по данным в таблице И.2 построены трёхмерные графики распределения ГФУ в десублиматоре, показанные на рисунках 7.20-7.23. На графиках обозначены оси: h – толщина слоя десублимата,

см; *П* – периметр, развертка боковой поверхности десублиматора, м; *L* – высота аппарата, м.

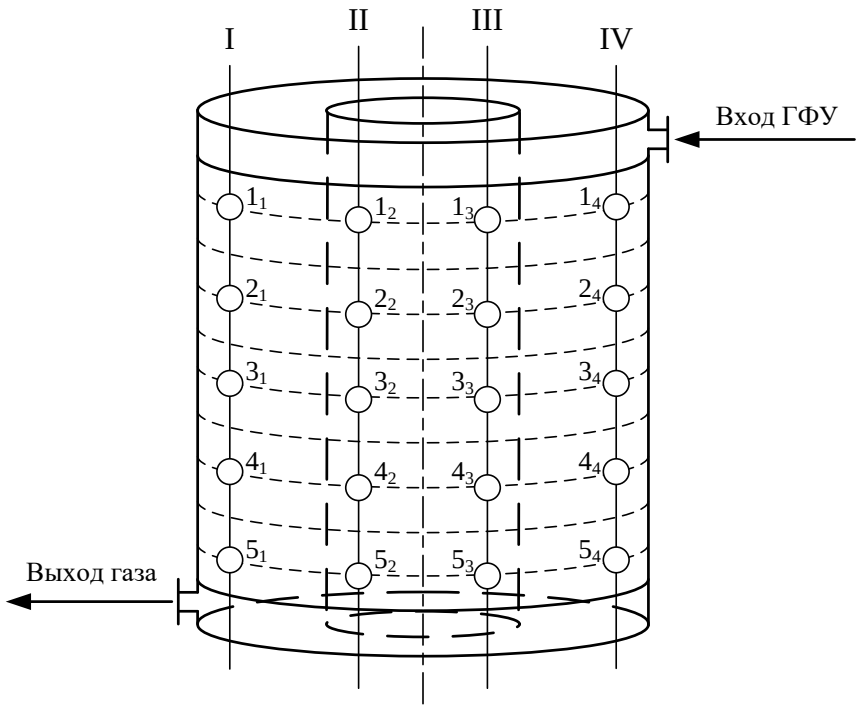


Рисунок 7.19 – Схема измерения распределения десублимата ГФУ по охлаждаемой кольцевой поверхности десублиматора КИ

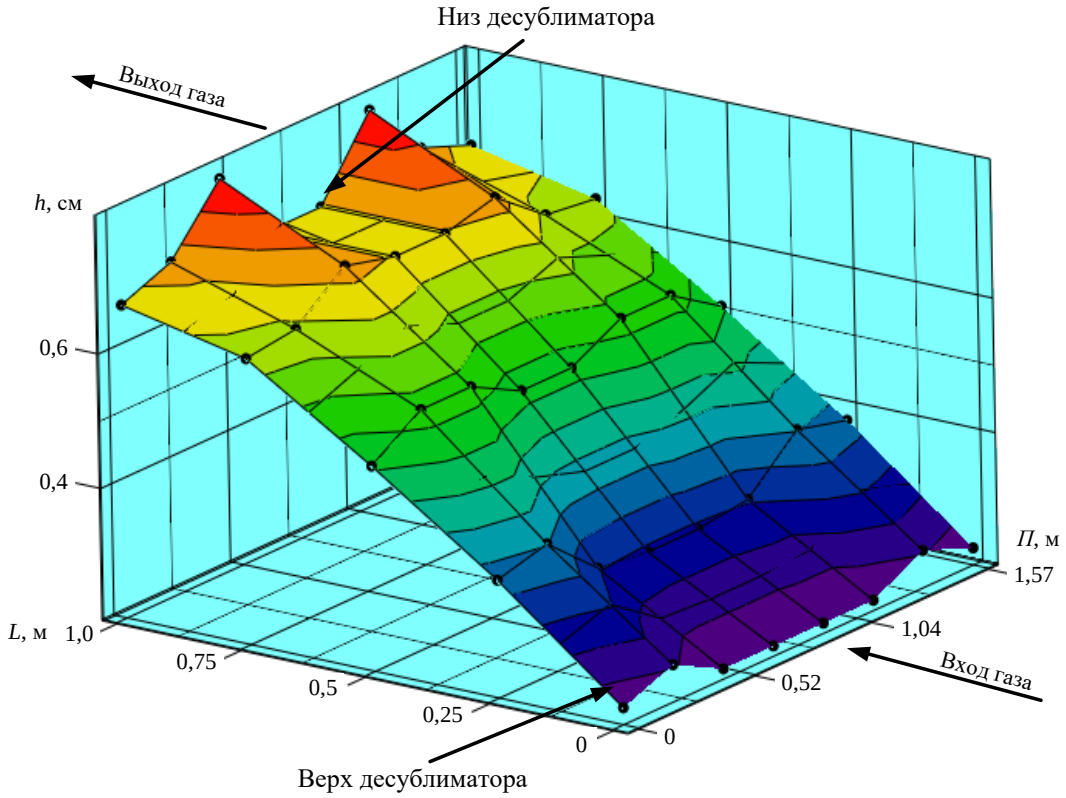


Рисунок 7.20 – Распределение ГФУ массой 27 кг

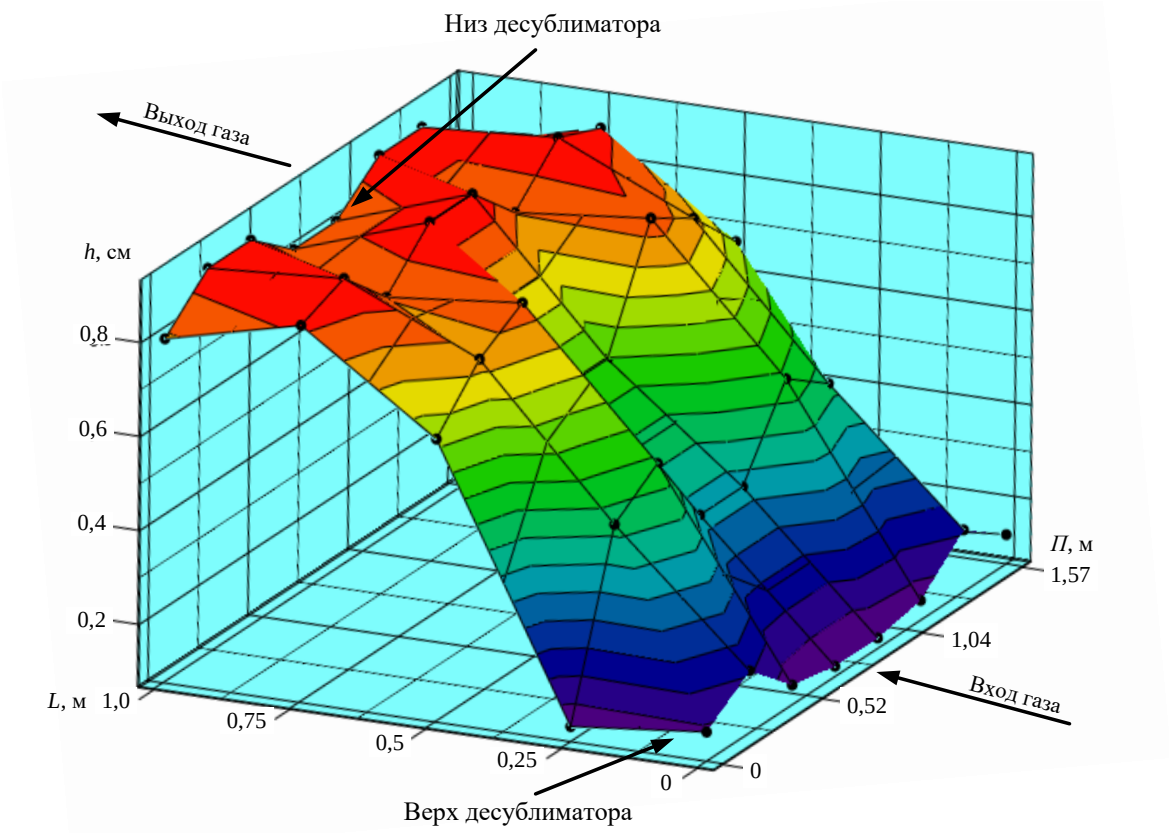


Рисунок 7.21 – Распределение ГФУ массой 32 кг

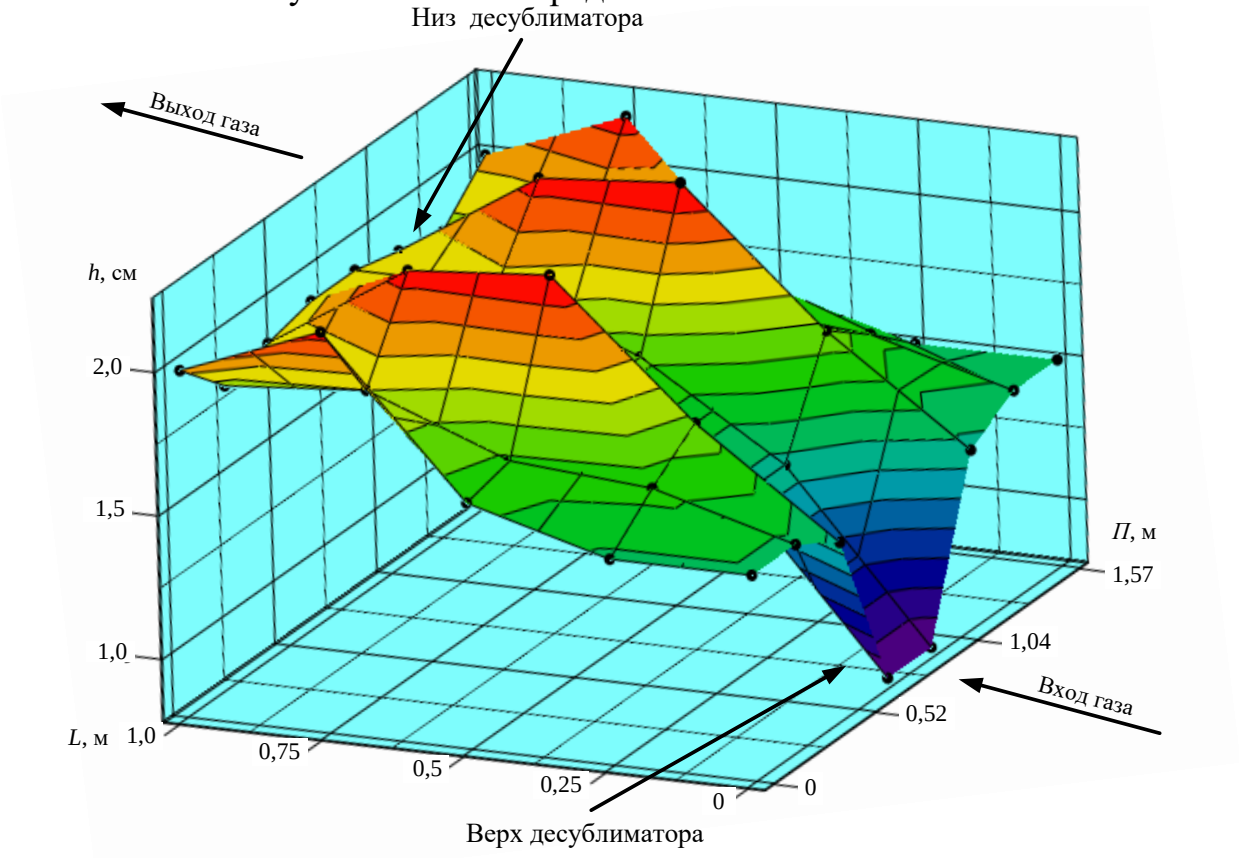


Рисунок 7.22 – Распределение ГФУ массой 94 кг

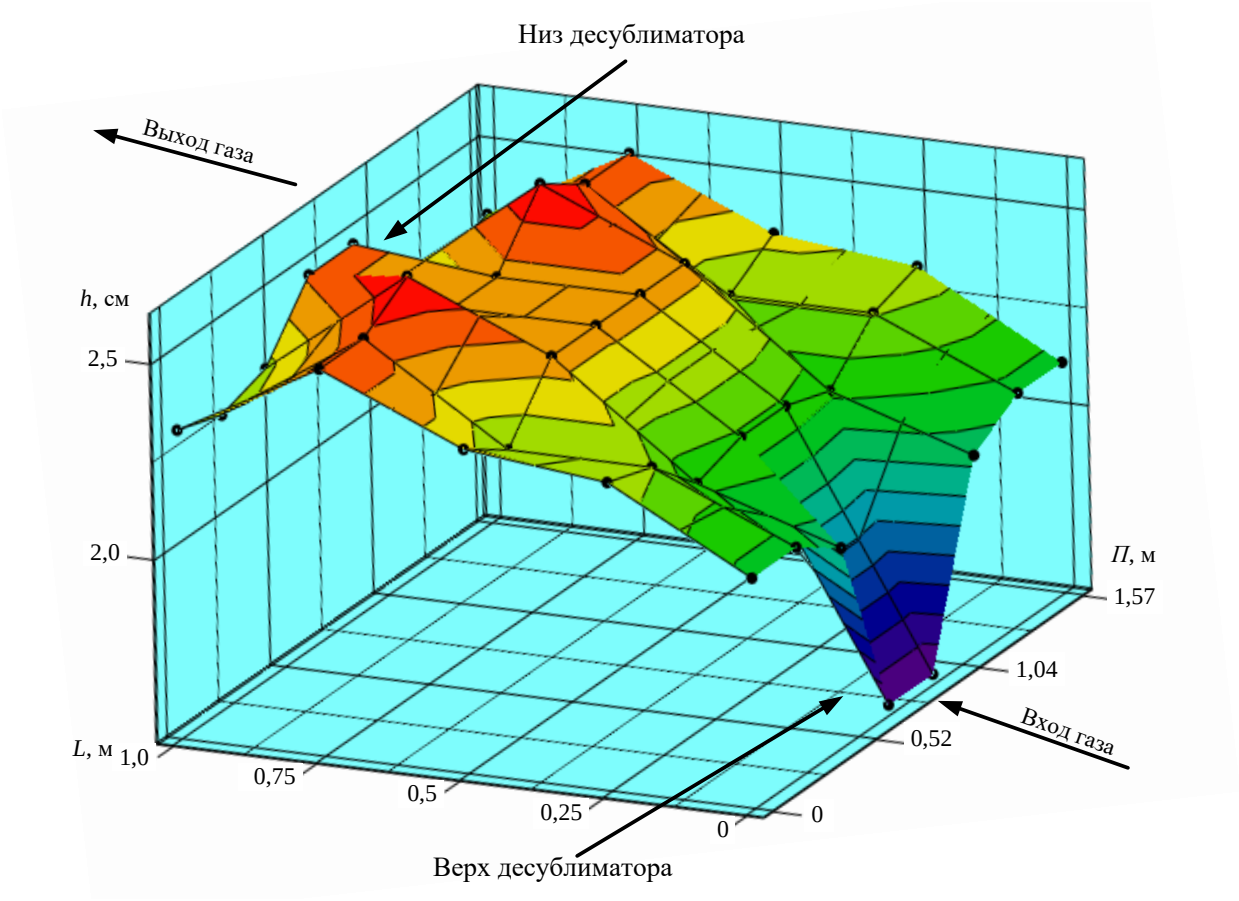


Рисунок 7.23 – Распределение ГФУ массой 123 кг

Анализ графиков, представленных на рисунках 7.20-7.23, показал, что десублимат распределяется по охлаждаемой поверхности крайне неравномерно. Так, на рисунке 7.20 при заполнении десублиматора гексафторидом урана на 27 кг, видно, что ГФУ десублимируется в основном в нижней части аппарата у выходного патрубка (красное поле). Далее (рисунок 7.21) заполнение аппарата происходит за счёт распределения ГФУ в нижних кольцевых камерах аппарата. При заполнении десублиматора до 94 кг (рисунок 7.22) фронт заполнения поднимается по высоте аппарата при одновременном увеличении слоя десублимата в кольцевых камерах расположенных ниже. В последней серии измерений при массе ГФУ в десублиматоре 123 кг (рисунок 7.23) видно, что слой десублимата в нижней половине десублиматора имеет практически одинаковую толщину по периметру аппарата. В верхней половине десублиматора толщина этого слоя убывает по мере приближения к

входному патрубку, причём десублимация происходит только на противоположной стороне от патрубка, полностью исчезая в кольцевых камерах рядом с патрубком, оставляя охлаждаемую поверхность свободной.

Такое распределение десублимата ГФУ можно объяснить тем, что пары гексафторида урана имеет плотность в шесть раз больше, чем остальная газовая составляющая исходной парогазовой смеси (F_2, O_2, инертные газы), в результате чего поступающая парогазовая смесь ведёт себя как жидкость, как бы «стекая» из патрубка входа по стенке десублиматора и далее по днищу аппарата в сторону выхода газа, не заполняя верхнюю кольцевую камеру. Заполнив нижнюю кольцевую камеру, пары ГФУ начинают заполнять кольцевые камеры расположенные выше, десублимируясь на охлаждаемой поверхности.

Отсутствие десублимата у входного патрубка объясняется тем, что исходная парогазовая смесь подаётся в десублиматор по обогреваемому трубопроводу, имея большую линейную скорость потока и перегрев у входа в десублиматор. Поток нагревает часть охлаждаемой поверхности, прилежащей к патрубку входа, не позволяя ГФУ десублимироваться на ней.

Проведённые эксперименты показали, что во избежание нагрева части охлаждаемой поверхности, прилежащей к патрубку входа, надо уменьшить скорость парогазовой смеси на входе в аппарат, распределив поток по всему кольцевому сечению корпуса десублиматора. Для этого можно использовать какое-либо распределительное устройство, например, в виде гребёнки.

Распределение ГФУ при подаче парогазовой смеси в нижнюю часть десублиматора. На основании проведённых и описанных выше исследований была изменена схема подачи исходной парогазовой смеси: подачу парогазовой смеси стали осуществлять через нижний патрубок, а выход газов – из верхнего патрубка десублиматора. С целью определения оптимальных режимов нагрева стенок кольцевого аппарата в ходе экспериментов менялись температуры: охлаждаемой поверхности, t_x, обогреваемой («тёплой») наружной стенки, $t_{т\ нар}$, и обогреваемой («тёплой») внутренней стенки, $t_{т\ вн}$.

Распределение десублимата ГФУ по охлаждаемой поверхности десублимации (по высоте и периметру) контролировали по интенсивности гамма-излучения с помощью СРК, установленной около стенки десублиматора.

Результаты проведённых исследований процесса десублимации ГФУ с обратной схемой подачи парогазовой смеси в десублиматор представлены в таблице И.4 и графически изображены на рисунках 7.24-7.26.

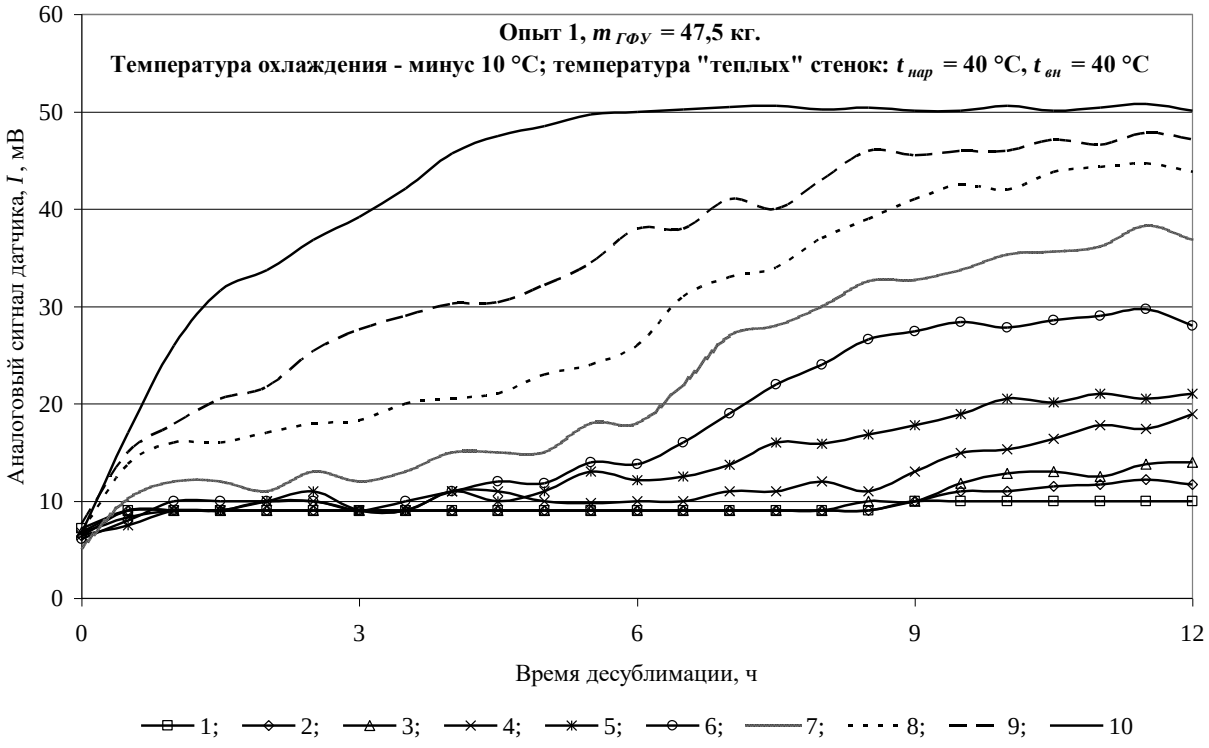


Рисунок 7.24 – Зависимость интенсивности гамма-излучения исследуемого десублиматора при заполнении десублиматора на 47,5 кг ГФУ

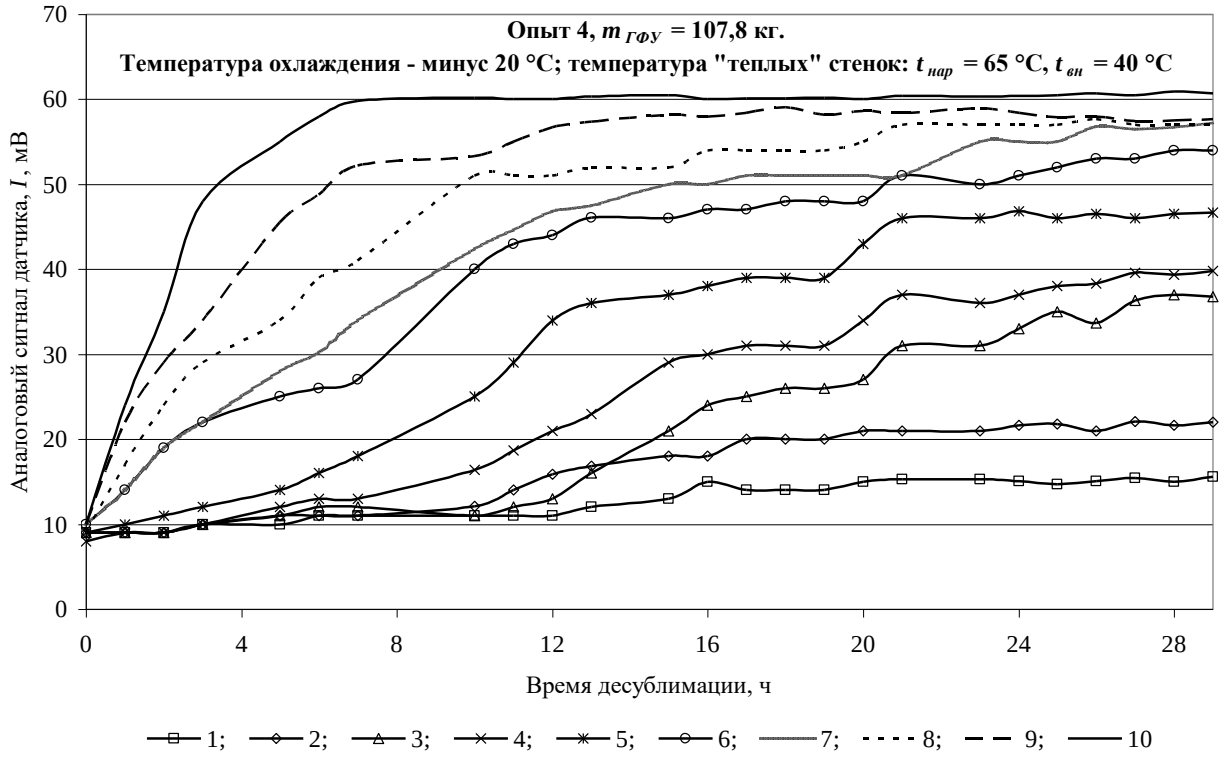


Рисунок 7.25 – Зависимость интенсивности гамма-излучения исследуемого десублиматора при заполнении десублиматора на 107,8 кг ГФУ

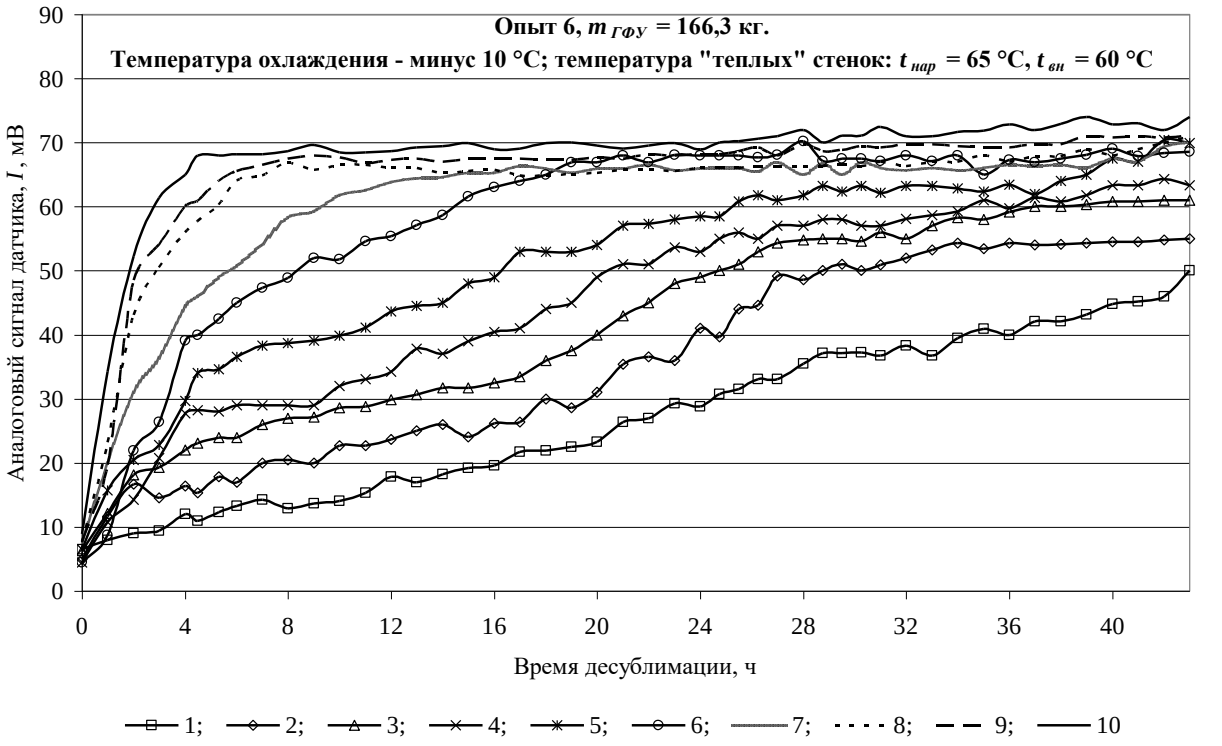


Рисунок 7.26 – Зависимость интенсивности гамма-излучения исследуемого десублиматора при заполнении десублиматора на 166,3 кг ГФУ

В первом эксперименте (рисунок 7.24) десублиматор имел температуру «тёплых» внутренней и наружной стенок 40 ^{0}С и «холодной» поверхности десублимации минус 10 ^{0}С. Через 12,6 часа в десублиматоре КИ набралось 47,5 кг ГФУ (степень заполнения 25,7 %), а проскок ГФУ на следующий десублиматор КО составил 3 кг.

В четвёртом эксперименте (рисунок 7.25) температуру наружной «тёплой» стенки аппарата установили на значении 65 ^{0}С, внутренней – 40 ^{0}С, «холодной» поверхности – минус 20 ^{0}С. В этих условиях в аппарате десублимировалось 107,8 кг ГФУ (степень заполнения 58,3 %), а проскок ГФУ в КО составил 7 кг.

В шестом опыте (рисунок 7.26) заполнение десублиматора проводилось при температуре «тёплых» стенок: наружной – 65 ^{0}С, внутренней – 60 ^{0}С; а для «холодной» поверхности минус 10 ^{0}С. При этом в аппарате десублимировалось 182,9 кг ГФУ (степень заполнения 98,9 %), а проскок ГФУ в КО составил 6 кг.

Из графиков на рисунках 7.24-7.26 следует, что заполнение кольцевых камер аппарата десублиматом ГФУ происходит последовательно снизу вверх. Это подтверждает высказанное предположение о влиянии гравитационной составляющей на процесс десублимации ГФУ из парогазовой смеси (ПГС). Под действием силы тяжести пары́ ГФУ равномерно распределяются по каждой кольцевой камере аппарата до момента её полного заполнения, поднимаясь затем в следующую по ходу ПГС секцию. Небольшая часть ГФУ в виде паро́в и аэрозолей восходящим потоком поднимается вдоль «тёплых» стенок и равномерно распределяется по кольцевым камерам аппарата, о чём говорит постепенное увеличение интенсивности гамма-излучения в верхних секциях аппарата.

Степень заполнения гексафторидом урана при подаче исходной парогазовой смеси в нижнюю часть десублиматора в шестом опыте составила 98,9 % и была максимальной. Поэтому можно считать, что тепловой режим, когда температуры наружной «тёплой» стенки 65 ^{0}С, внутренней стенки 60

^{0}С, а температура охлаждаемой поверхности составляет минус 10 ^{0}С, является оптимальным из всей области исследованных температур и позволяет:

1) стабильно поддерживать температуру «холодной» поверхности десублимации (вначале процесса – стенки десублиматора, далее – слоя десублимата ГФУ) в режиме, когда процесс десублимации происходит наиболее эффективно;

2) более полно использовать поверхность десублимации за счёт создания максимальной зоны десублимации по высоте и периметру кольцевого корпуса аппарата, что и приводит к увеличению степени заполнения десублиматора продуктом. Степень заполнения исследуемого десублиматора оказалась на 20 % больше по сравнению со степенью заполнения у десублиматоров, находящихся в эксплуатации на сублиматном производстве ОА «Сибирский химический комбинат»;

3) сократить в 2 раза расход жидкого азота на охлаждение поверхности десублимации за счёт рационального использования паров жидкого азота, получаемых в предложенном испарителе жидкого азота, вместо самого жидкого азота.

Выводы

1 Предложена и разработана конструкция, изготовлен и испытан в промышленных условиях аппарат нового типа: кольцевой десублиматор с двумя «тёплыми» стенками, показана его работоспособность и пригодность для использования в технологической схеме сублиматного производства для получения высокообогащённого гексафторида урана. Десублиматор предложенной конструкции может быть прототипом для использования в технологии получения гексафторида сырьевого урана, фторидов вольфрама, молибдена, циркония, гафния, титана и других летучих фторидов металлов, по газофторидной схеме переработки.

2 Разработана математическая модель процесса десублимации гексафторида урана в кольцевом десублиматоре с двумя «тёплыми» стенками, позволяющая определить оптимальные температурные режимы «тёплых» и «холодных» поверхностей десублиматора при различных вариантах подачи парогазовой смеси в десублиматор, характер распределения десублимированного ГФУ по поверхности десублимации.

3 Экспериментально определены степени заполнения десублиматора при различных температурах «тёплых» и «холодных» поверхностей аппарата, которые совпадают с данными, полученными путём математического моделирования процесса десублимации ГФУ.

4 Установлены факторы, влияющие на процесс распределения гексафторида урана по периметру и высоте аппарата в течение времени, а также на степень заполнения десублиматора. На основании полученных результатов проведено уточнение параметров математической модели.

6 Использование результатов математического моделирования и проведенных исследований процесса десублимации ГФУ в десублиматоре с «тёплыми» стенками показало, что:

- оптимальный температурный режим при подаче парогазовой смеси в верхнюю часть десублиматора является: температура «тёплых» стенок десублиматора (30-40) ^{0}C, температура «холодной» поверхности в пределах минус (10-0) ^{0}C;

- оптимальный температурный режим при подаче технологического газа в нижнюю часть аппарата: температура «тёплых» стенок десублиматора (60-65) ^{0}C, температура «холодной» поверхности в пределах минус (10-0) ^{0}C;

- с целью улучшения условий теплопередачи между газовым потоком и поверхностью десублимации, выравнивания гидродинамических потоков по периметру и более полному заполнению десублиматора ГФУ исходную парогазовую смесь следует подавать в аппарат через распределительное устройство, позволяющее, распределять ПГС равномерно по всему периметру кольцевого корпуса десублиматора.

7 Определены технико-экономические показатели процесса десублимации ГФУ для предложенного десублиматора. При внедрении десублиматора новой конструкции (черт. К10716) экономический эффект от увеличения степени заполнения аппарата ВО ГФУ на 20-25 % по сравнению с действующим оборудованием и экономии жидкого азота составил 8,5 млн. руб./год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационными исследованиями доказана перспективность «сухих» фторидных технологий в схемах переработки редкометаллических рудных концентратов, как при получении высокочистых веществ, так и при очистке «целевого» продукта от примесей. Исследованы процессы сублимационно-десублимационной переработки тетрафторидов циркония и гафния, полученных с использованием газообразного фтора и фтороводорода. При этом определены аппроксимирующие зависимости, описывающие сублимацию тетрафторидов циркония и гафния. Созданные положения позволяют рассчитать параметры сублимации тетрафторидов при различных условиях проведения процесса и определить оптимальные условия их ведения.

Проведённые экспериментальные исследования и полученные положительные результаты по десублимации тетрафторидов циркония и гафния в различных условиях: в объёме аппарата и на охлаждаемой поверхности позволяют дать рекомендации для промышленного использования десублимации фторидных соединений редких металлов.

Предложены, экспериментально доказаны и защищены патентами РФ новые безводные способы очистки циркония и гафния в виде тетрафторидов от примесей. Так, способ очистки смеси исходных фторидов от примесей путём сублимации из шихты с добавкой металлического циркония позволяет в разы снизить концентрации никеля, кислорода, хрома, кремния железа и алюминия, а также увеличивает скорость нагрева тетрафторидов, и, следовательно, скорость их сублимации, увеличивая тем самым эффективность всего процесса.

Предложены, экспериментально доказаны способы разделения тетрафторидов циркония от гафния путём испарения их из расплава с фторидом калия, а также хемосорбционное разделение смеси этих тетрафторидов на диоксиде циркония, защищённое патентом РФ. Сравнение результатов исследований по разделению циркония и гафния в форме тетрафторидов из

расплава показали бóльшую эффективность, чем в форме тетрахлоридов. Коэффициент разделения при этом увеличился с 1,3 при разделении циркония и гафния в форме тетрахлоридов до 4,3 – в форме тетрафторидов.

При хемосорбционном разделении тетрафторидов циркония и гафния последний остаётся в диоксиде циркония по обменной реакции. Эффективность очистки тетрафторида циркония от тетрафторида гафния выше при прохождении паров через слой диоксида циркония по сравнению с пропусканием их над слоем ZrO_2 или при простой сублимации. Коэффициент разделения составил (4,4±0,1). Таким образом, для получения тетрафторида циркония реакторной степени чистоты требуется направлять пары́ исходного тетрафторида циркония, содержащего 2 % тетрафторида гафния, через слой диоксида циркония высотой (толщиной) (140-150) мм или над слоем длиной (1000-1100) мм.

С увеличением высоты (толщины) слоя диоксида циркония эффективность очистки тетрафторида циркония от гафния возрастает и позволяет получать тетрафторид циркония ядерной чистоты.

Разработаны, испытаны и защищены патентами новые конструкции сублимационно-десублимационного оборудования для очистки от примесей и разделения фторидов редких металлов, позволяющие проводить этих два процесса в одном корпусе аппарата в достаточно жёстких условиях: высокая температура процесса, требования к чистоте получаемого продукта и др. Применительно к этим конструкциям разработаны математические модели и методики расчёта, учитывающие особенности ведения процессов сублимации и десублимации. Используя эти модели и методики, модернизирован опытно-промышленный аппарат, рассчитан шнековый сублимационный аппарат, составлены программы для расчёта объёмной десублимации фторидов металлов.

Выполнены исследовательские и опытно-конструкторские работы по разработке конструкции многокамерного кольцевого ядерно-безопасного десублиматора с так называемыми «тёплыми» стенками для поверхностной де-

сублимации парóв высокообогащённого гексафторида урана. Разработаны математическая модель динамики десублимации гексафторида урана на охлаждаемой стенке с учетом особенностей требований к таким аппаратам: соблюдение ядерной безопасности, минимизация потерь целевого продукта, максимальное заполнение объёма десублиматора. Аппарат рассчитан, разработана его физическая модель, а также изготовлен и испытан в условиях десублимации высокообогащённого гексафторида урана. При этом определены и отработаны оптимальные технологические режимы.

Автором впервые представлены положения по физико-химическим закономерностям процесса сублимационной очистки тетрафторида циркония от примесей и механизму десублимации фторидов циркония, гафния и урана применительно к вновь предложенным и конструктивно проработанным автором сублимационно-десублимационным аппаратам. Для системного решения задач исследования выведено обобщённое кинетическое уравнение, описывающее сублимацию тетрафторидов циркония и гафния, полученных методами фторирования сырья элементным фтором и гидрофторирования фтороводородом, позволяющее рассчитать параметры их сублимации при различных условиях проведения процесса и определить оптимальные условия их ведения.

Автором впервые обоснован теоретически и экспериментально определены оптимальные параметры процесса объёмной десублимации применительно к тетрафторидам циркония и гафния, позволяющие получать порошкообразный продукт высокой степени чистоты с заданным гранулометрическим составом. Впервые приведены результаты натурных экспериментальных оригинальных исследований и испытаний по сублимационной очистке тетрафторида циркония от балластных примесей (алюминий, никель, кислород, хром, железо, кремний) с использованием металлического циркония и хемосорбционной очистки тетрафторида циркония от гафния с использованием фторида калия и диоксида циркония.

Разработана методика расчёта двуступенчатого каскада разделения циркония и гафния с использованием диоксида циркония, позволяющего получать тетрафторид циркония ядерной чистоты и концентрат гафния с содержанием гафния не менее 99 %.

Впервые обоснован теоретически и экспериментально определены оптимальные параметры процесса объёмной десублимации применительно к тетрафторидам циркония и гафния, позволяющие получать порошкообразный продукт высокой степени чистоты с заданным гранулометрическим составом.

Разработка теоретических положений и создание на их основе методик расчёта и конструирования аппаратов стало возможным благодаря комплексному использованию теоретических и экспериментальных методов исследований. Решение ряда новых задач в области химической технологии, поставленных в работе, стало возможным благодаря известным достижениям в указанной области и не противоречит их положениям, базируется на строго доказанных выводах фундаментальных и прикладных наук, таких как математический анализ, математическая статистика, теория оптимизации и планирование эксперимента.

Созданные методики расчёта сублимационно-десублимационного оборудования согласуются с опытом их проектирования. Разработанные теоретические положения и новые технические решения опробованы экспериментально. Результаты экспериментов и испытаний анализировались и сопоставлялись с известными экспериментальными данными других исследователей. Экспериментальные исследования метрологически обеспечены и проводились на базе Северского технологического института НИЯУ МИФИ, АО «Сибирский химический комбинат» Госкорпорации РОСАТОМ, ПО «Приднепровский химический завод». Вновь разработанные и модернизированные на основании предложенных методик аппараты опробованы и прошли испытания на вышеперечисленных предприятиях в рамках различных научно-исследовательских программ.

Разработанные в диссертационной работе новые положения дают более углубленное видение о протекании процесса сублимационной очистки тетрафторида циркония от примесей и устанавливают механизм их десублимации. Развиты представления о протекании процесса десублимации и распределения десублимированного гексафторида урана в ядерно-безопасном кольцевом десублимационном аппарате.

Полученные автором физико-химические закономерности сублимации и десублимации тетрафторидов циркония и гафния, методы сублимационно-десублимационной очистки тетрафторида циркония от различных примесей, в том числе от гафния, установление закономерностей десублимации высокообогащённого гексафторида урана позволяют в дальнейшем существенно сократить объём экспериментальных исследований или полностью их исключить, что даёт возможность значительно снизить затраты материальных ресурсов, денежных средств и времени на разработку оборудования для этих процессов. Кроме этого отдельные теоретические результаты являются существенным вкладом в химическую технологию и моделирование химико-технологических систем.

Разработанные и запатентованные конструкции сублимационно-десублимационного оборудования позволяют поднять качественные показатели известных аналогичных устройств, повысить эффективность их работы. Идеи некоторых оригинальных устройств могут быть использованы при проектировании новых объектов химического машиностроения. Результаты экспериментальных исследований процессов и оборудования, приведённые в работе, представляют практический интерес при проектировании новых и модернизации известных сублиматоров и десублиматоров, позволяют уточнить представление о протекающих в них процессах.

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах и конференциях. К наиболее важным относятся: Межвузовская отраслевая научно-техническая конференция г. Новоуральск (1999 г.), Научно-техническая конференция “Технология и автоматизация атомной

энергетики” г. Томск (2000 г.), Международные сибирские семинары ISIF-2006, ISIF-2008, II Всероссийская научно-практическая конференция «Фторидные технологии» г. Томск (2011 г.), Отраслевая научно-техническая конференция «Цирконий XXI века» г. Глазов (2014 г.), Международная научно-техническая конференция, посвящённая 105-летию со дня рождения А.Н.Плановского (МНТК ПЛАНОВСКИЙ-2016) г. Москва (2016 г.).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Проведено исследование сублимационных и десублимационных процессов фторидной технологии получения циркония, гафния, урана и их аппаратурное оформление.

На основании аналитического обзора обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследований. Показано, что оптимальным способом получения ядерно-чистых фторидов циркония и гафния является «сухой» способ с использованием газообразных фтора и фтороводорода, включающий сублимационно-десублимационные процессы.

Исследована сублимация тетрафторидов циркония и гафния. Выведено обобщённое уравнение кинетики, позволяющее рассчитать продолжительность и скорость процесса сублимации продуктов, которое допускает экстраполяцию на значения их исходных масс, используемых в промышленных масштабах. Доказано, что скорость сублимации зависит от способа получения фторидов, содержания в них примесей и ряда других факторов и лимитируется: для безводного способа получения – теплопередачей от источника тепловой энергии к поверхности испаряющегося слоя; для гидрометаллургического – массопереносом и теплопередачей; для тетрафторидов, содержащих значительное количество примесей – массопереносом. Данное уравнение положено в основу методики расчёта сублимационных аппаратов с неподвижным слоем сублимирующегося продукта.

Для организации непрерывного сублимационного процесса предложено использовать шнековый сублиматор. Исследованиями доказано, что показатели сублимация при этом зависят от ряда параметров процесса (продолжительности, скорости вращения шнека, скорости потока инертного газа, степени заполнения аппарата и гранулометрического состава исходных фторидов) и оптимальные параметры сублимационного процесса определяются индивидуально для каждого шнекового аппарата в зависимости от его габаритных размеров.

Исследован процесс десублимации тетрафторидов циркония и гафния. Для поверхностной десублимации тетрафторидов предложено использовать съём продукта с десублиматора с помощью вибрации, при заданной амплитуде колебаний, которая зависит от толщины слоя десублимата. Показано, что объёмную десублимацию возможно использовать во фторидной технологии при сублимационной переработке фторидов как в при малом остаточном давлении (вакууме), так и в потоке инертного газа. При этом можно получать при высокой степени десублимации зернистый продукт определённого гранулометрического состава. Процесс объёмной десублимации фторидов является прогнозируемым, возможны его математическое моделирование и расчёт.

Проведены исследования способов очистки фторидов циркония и гафния от примесей путём их сублимации из шихты с добавкой стружки металлического циркония. Способ позволяет в несколько раз снизить концентрации примесей никеля, кислорода, хрома, кремния железа и алюминия. Другим положительным эффектом предложенного способа является увеличение скорости нагрева тетрафторида циркония, и, следовательно, скорости его сублимации, за счёт увеличения теплопроводности смеси, что приводит к интенсификации процесса передачи тепловой энергии в объём слоя и расширению зоны сублимации. При этом производительность сублиматора увеличивается. Способ защищён патентом РФ.

Предложены и исследованы безводные способы разделения тетрафторидов циркония от гафния. В основе первого способа лежит процесс испарения тетрафторидов циркония и гафния из расплава фторида калия. При этом гафний концентрируется в расплаве и при оптимальных условиях коэффициент разделения достигает величины 4,3. Если процесс вести в насадочной колонне, то при высоте насадки 1,7 м концентрация гафния в тетрафториде циркония снижается с 2 до 0,01 %.

Второй способ заключается в хемосорбционном разделении паров тетрафторида циркония и тетрафторида гафния при взаимодействии их с диоксидом циркония. В этом процессе диоксид обогащается гафнием, и равновесный коэффициент разделения составляет (4,4±0,1). Из тетрафторида циркония, содержащего 2 % гафния, этим способом возможно получать очищенный тетрафторид циркония от примеси гафния до 0,01 %. Для чего пары́ исходного тетрафторида циркония необходимо пропустить или через слой диоксида циркония высотой (140-150) мм или над слоем длиной (1000-1100) мм. При этом толщина слоя диоксида циркония на единицу разделения составляет при пропускании паров тетрафторида циркония через слой – 3 мм, а при пропускании паров тетрафторида циркония над слоем – 20,5 мм. Для получения концентрата гафния с содержанием не более 1 % циркония необходима ещё одна разделительная ступень.

Разработаны конструкции сублимационно-десублимационных аппаратов для очистки тетрафторидов циркония и гафния от примесей и для разделения этих фторидов друг от друга. Разработаны методики расчёта промышленного сублиматора периодического действия, предназначенного для переработки тетрафторидов циркония и гафния гидрометаллургического способа получения, которая позволяет определить основные характеристики сублиматора: толщину исходного слоя продукта, площадь наружной поверхности слоя, размеры зоны сублимации и десублиматора, мощность нагревателя и продолжительность процесса сублимации. Расчёты, проведённые по этой методике, позволили внести ряд существенных изменений в конструкцию опытно-промышленного аппарата Ц-500 с разовой загрузкой до 500 кг, провести его промышленные испытания и внедрить на ПО «Приднепровский химический завод».

Предложена методика расчёта шнекового сублиматора, учитывающая основные внешние факторы, влияющие на сублимационный процесс. Результаты расчёта проверены применительно к лабораторному шнековому сублиматору. Расхождение между рассчитанной по этой методике скоростью суб-

лимации тетрафторида циркония и скоростью сублимации, полученной экспериментально, составило не более (±6 %).

Разработана методика и составлена программа для расчёта объёмной десублимации фторидов. Программа позволяет по величине степени пересыщения для данной области температур определять величину радиуса образующихся аэрозолей. Предложено для более глубокого выделения продукта из парогазовой смеси использовать десублиматор с переменными зонами охлаждения.

Для десублимации паров гексафторида урана предложена и создана физическая модель многокамерного ядерно-безопасного кольцевого десублиматора с «тёплыми» стенками, позволяющая вести процесс десублимации высокообогащённого гексафторида урана эффективно и с минимальными потерями целевого продукта. Модель позволяет получать в графическом виде распределение линий температур и потоков парогазовой смеси в камере десублиматора. Применительно к этой модели разработана конструкция многокамерного десублиматора с «тёплыми» стенками. Десублиматор изготовлен и испытан на Сублиматном заводе АО «Сибирский химический комбинат» в условиях десублимации высокообогащённого гексафторида урана. Установлены оптимальные температурные режимы процесса десублимации гексафторида урана, позволяющие экономить в 2 раза жидкий азот, используемый при охлаждении десублиматора. Получены зависимости степени заполнения десублиматора при различных температурах «тёплых» и «холодных» поверхностей аппарата, которые совпадают с расчётными, полученными по предложенной математической модели процесса десублимации гексафторида урана. Степень десублимации гексафторида урана в предложенном десублиматоре составила 98-99 %, что на 15-20 % выше, чем у ранее действующих десублиматоров. На конструкцию десублиматора получен патент РФ. К диссертации приложен акт научно-технической комиссии ОА «СХК» о реализации научных положений диссертации.

* * *

Выражаю глубокую признательность и благодарность профессору-доктору, заслуженному деятелю науки РФ Буйновскому А.С. за первое знакомство с проблемами технологии циркония, за приобщение к фторидной технологии, процессам сублимации и десублимации, за совместную и плодотворную работу. Особую благодарность выражаю за своевременные и ценные указания при проведении научно-исследовательских работ и обсуждение результатов исследований. Выражаю глубокую признательность профессору, доктору технических наук Софронову В.Л., оказавшему неоценимую помощь в вопросах теоретического и практического обоснования сухой фторидной технологии. Выражаю признательность доктору физ.-мат. наук Брендакову В.Н. за помощь в математическом моделировании процесса десублимации. Выражаю также признательность работникам Сублиматного завода АО «СХК» и других предприятий, принимавшим активное участие в испытании кольцевого десублиматора и испарителя и проведении исследований процессов сублимации-десублимации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Атомная энергетика в мире [Электронный ресурс] // Сайт ОАО «ТВЭЛ». URL: http://www.tvel.ru/ru/atomic/atomic engineering world/ (дата обращения: 26.05.2017).

2 **Воеводин, В.Н.** Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века / В.Н. Воеводин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение – 2007. –№ 2. (90), С. 10-22.

3 Ядерные технологии [Электронный ресурс] // URL: https://ria.ru/atomtec/20160809/1473950028.html (дата обращения: 20.02.2017).

4 Федеральная целевая программа «Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на перспективу до 2015 года», утверждённая постановлением Правительства РФ от 6 октября 2006 г. № 605 [Электронный ресурс] URL: http://fcp.economy.gov.ru/cgi-bin/cis/fcp.cgi/Fcp/ViewFcp/View/2008/227(дата обращения: 20.02.2017).

5 Федеральная целевая программа «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010 -2015 годов и на перспективу до 2020 года», утверждённая постановлением Правительства РФ от 3 февраля 2010 г. № 50 [Электронный ресурс] URL: http://base.garant.ru/197428/#ixzz4ZCl5zTY6 (дата обращения: 20.02.2017).

6 **Займовский, А.С**. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А.С. Займовский, А.В. Никулина, И.Г. Решетников.–М.: Энергоиздат, 1981.–232 с.

7 Использование тепловыделяющих сборок из конструкционных материалов типа циркалой : реферат № 28578. // Экспресс-информация ЦНИИатоминформ. – М., 1979. – №28 (1156). – 34 с.

8 **Быховский, Л. З.** Цирконий и гафний России: современное состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов, Л. Б. Зубков [и др.] ; Всерос. науч.-исслед. ин-т минер. сырья им. К. М. Федоровского. – М. : Изд-во ВИМС, 2007. – 127 с.

9 **Веллер, Р.Л.** Основы металлургии. Редкие металлы / Р.Л. Веллер, Н.П. Ольхов, М.В. Румянцев. – М.: Металлургия, 1967. – 643 с.

10 **Коровин, С.С.** Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Фёдоров. – М.: МИСИС, 1999. 461 с.

11 **Ластман, Б.** Металлургия циркония : [пер. с англ.] под ред. Г.А. Меерсона и Ю.В. Гагаринского / Б. Ластман, Ф. Керзе. – М.: Изд-во Иностр. литература, 1959. – 420 с.

12 **Огарёв, А.Н.** Получение пластичного циркония электролизом расплавленных солей / А.Н. Огарёв, В.В. Шентяков, Н.Г. Аксёнов // Доклады советских учёных на 2-й международной конференции по мирному использованию ядерной энергии. – М.: Атомиздат, 1959. – С. 414-424.

13 **Барышников, Н.В.** Металлургия циркония и гафния / Н.В. Барышников, В.Э. Гегер, Н.Д. Денисова и др. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.

14 Добыча и переработка циркониевого сырья за рубежом : обзор. информ. – Вып.1.; исполн. З.И. Ефимова. – М.: ЦНИИ атоминформ, 1978.– 52 с.

15 **Зверева, В.Н.** Современное состояние производства высокочистых фторидов металлов для волоконной оптики : тез. докл. / В.Н. Зверева // XI конференция по химии высокочистых веществ, 15-18 мая 2000 г., Нижний Новгород – Нижний Новгород, 2000 – С.70-71.

16 **Коцарь, М.Л.** Получение тетрафторида циркония и гафния высокой чистоты методом вакуумной сублимации / М.Л.Коцарь, Б.В. Батеев, В.Д. Федоров [и др.] // Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике», 14-19 июня 1999 г., Крым, г.Алушта. – Харьков, 1999. С.20-21.

17 **Апсэ, В.А.** Ядерные технологии: учебное пособие / В.А. Апсэ, А.Н. Шмелев. – М.: МИФИ, 2008. – 128 с.

18 **Кац, Дж.** Химия урана : [пер. с англ.] / Дж. Кац, Е. Рабинович. – М.: Изд-во Иностр. литература, 1954. – 490 с.

19 **Ахназарова, С.Л.** Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. школа, 1978. – 319 с.

20 ГОСТ Р 50779.21-2004 Статистические методы. Правила определения и методы расчёта статистических характеристик по выборочным данным. Часть 1. Нормальное распределение. – введ. 2004-06-01. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2004. – 30 с.

21 **Бондарь, А.Г.** Планирование эксперимента в химической технологии. Основные положения, примеры и задачи / А.Г.Бондарь, Г.А. Статюха. – Киев: Вища школа, 1976. – 184 с.

22 Процессы сублимации и десублимации в химической технологии : обзор. информ. – Вып. 9. исполн. В.И. Кузьмин. – М.: ЦНИИ атоминформ, 1985.– 54 с.

23 **Евдокимов, В. И.** Химическая возгонка : сер. химия / В. И. Евдокимов – М.: Знание, 1984. – 64 с.

24 **Гуйго, Э.И.** Сублимационная сушка в пищевой промышленности / Э. И. Гуйго, Н. К. Журавская, Э. И. Каухчешвили. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Пищевая промышленность, 1972. – 433 с.

25 **Емяшев, А. В.** Газофазная металлургия тугоплавких соединений / А. В. Емяшев. – М.: Металлургия, 1987. – 207 с.

26 Журнал Всесоюзного химического общества им.Д.И.Менделеева / Всесоюзное химическое общество им. Д.И. Менделеева – М.: Химия, 1989 . – Т.34. – №4. – С. 481-492.

27 **Волынец, А.З.** О физической модели сублимации сплошного материала в неустойчивой области / А.З. Волынец, А.В. Рождественский, Л.Э. Меламад, С.М. Бражников // ИФЖ. – 1987. – Т. 52. – № 5. – С. 727-731.

28 **Альтгаузен, А.П.** Применение электронагрева и повышение его эффективности / А.П.Альтгаузен. – М.: Энергоиздат, 1987. – 128 с.

29 **Гуйго, Э.И.** О механизме лучистого теплоподвода при сублимационной сушке / Э.О. Гуйго // Инж. физ. журнал. – 1964. – Т.7. – №5. – С. 119-120.

30 **Фомин, Н.И.** Электрические печи и установки индукционного нагрева / Н.И.Фомин, Л.М.Затуловский. – М.: Металлургия, 1979. – 247 с.

31 **Анисимов, С.И.** Динамика расширения пара при испарении в вакууме / С.И. Анисимов, А.Х. Рахматуллина // Журн. экспер. и теор. физ. – 1973. – Т.64. – Вып.3. – С. 869-876.

32 **Анисимов, С.И.** Об испарении металла, поглощающего лазерное излучение / С.И. Анисимов // Журн. экспер. и теор. физ. – 1963. – Т.54. – Вып.1. – С. 339-342.

33 **Анисимов, С.И**. Действие мощных световых потоков на металлы / С.И. Анисимов, А.М. Бонч-Бруевич, Н.А. Павленко [и др.] // Журн. экспер. и теор. физ. – 1966. – Т.34.– Вып.7. – С. 273-284.

34 **Гухман, А.А.** Применение теории подобия к исследованию процессов теплообмена / А.А.Гухман. – М.: Высш. школа, 1974. – 328 с.

35 **Волынец, А.З.** О приближении при замене реального температурного поля стационарным в процессе сублимации / А.З. Волынец // ИФЖ. –1970. – Т. 19. – №5. – С. 203-208.

36 **Исаченко, В.П.** Теплопередача при испарении воды из пористой стенки, омываемой воздухом / В.П. Исаченко // Теплоэнергетика. – 1961. – №1. – С.65-71.

37 **Кутателадзе, С.С.** Основы теории теплообмена / С.С.Кутателадзе. – 5-е изд. перераб. и доп. – М.: Атомиздат, 1979. – 416 с.

38 **Эккерт, Э.Р.** Теория тепло- и массообмена : [пер. с англ. под ред. А. В. Лыкова] / Э.Р. Эккерт, Р.М. Дрейк ; . – М. : Госэнергоиздат, 1961. – 679 с.

39 **Гухман, А.А.** О механизме влияния массообмена на теплообмен при испарении / А.А. Гухман // Моск. научн.-иссл. ин-т хим. маш.: сб. научн. тр. – 1961. – Вып.36. – С.40-46.

40 **Ермакова, Е.А.** О механизме тепло- и массообмена при сублимации льда под вакуумом / Е.А. Ермакова // Журн. экспер. и теор. физ. – 1958. – Т.1. – Вып.12. – С. 54-58.

41 **Лыков, А.В.** Теория сушки : учеб. пособие для втузов / А.В. Лыков. – М.: Энергия, 1968. – 471 с.

42 **Фишберг, И.В.** Скорость испарения с твёрдой и жидкой поверхностей / И.В. Фишберг, М.Н. Афанасьев // Тр. ин-та металлургии, 1966. – Вып.11. – С.14-29.

43 **Горелик, А. Г.** Процессы десублимации / А. Г. Горелик, А. В. Амитин, А. А Геворкян. – М.: Химия, 1984. – 268 с.

44 **Ожерельев, О.А.** Физико-химическая модель сублимационной очистки фторидов циркония, гафния, титана от 3-d переходных металлов и её приложения / О.А.Ожерельев, А.С.Федин. – Северск: Изд-во СГТИ, 2004. – 120 с.

45 **Буйновский, А.С.** Исследование переработки цирконийсодержащего сырья фторированием элементным фтором / А.С. Буйновский, А.И. Карелин, В.Л. Софронов [и др.] // Тез. докл. VI отраслевой конференции по гидрометаллургии и металлургии циркония. – Днепродзержинск: ПХЗ. 1986. – С.77-78.

46 **Ажажа, В.М.** Анализ процессов сублимации тетрафторида циркония / В.М.Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д.Лавриненко // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». – 2000. – №4. – С.93-97.

47 **Ожерельев, О.А.** Распределение радиометок ^{59}Fe, ^{60}Co и ^{51}Cr в процессе сублимационной очистки тетрафторида циркония в вакууме и в гелии / О.А.Ожерельев, А.С.Буйновский, А.Н.Катушонок // Радиохимия. – 1997. – Т.39. – Вып.2. – С.137-140.

48 **Аэров, М.Э.** Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем / М.Э. Аэров, О.М. Тодес. – Л.: Химия, 1968. – 512 с.

49 **Мухленов, И.П.** Расчёты аппаратов кипящего слоя : справочник. / И.П. Мухленов, Б.С. Сажин, В.Ф. Фролов [и др.]; под ред. И.П. Мухленова. – Л.: Химия, 1986. – 352 с.

50 **Закс, Л.** Статистическое оценивание : [пер. с нем. В.Н. Варыгина; под ред. Ю.П. Адлер, В.Г .Горский] / Л.Закс. – М.: Статистика, 1976. – 598 с.

51 ГОСТ 8.207-76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. – введ. 1997-01-01. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1997. – 7 с.

52 **Батунер, Л.М.** Математические методы в химической технике. – 5-е изд. перераб. и доп. / Л.М. Батунер, М.Е. Позин – Л.: Химия, 1968. – 824 с.

53 **Вознесенский, В.А** Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В.А. Вознесенский. – М.: Статистика, 1974. – 142 с.

54 **Романенко, В.Н.** Книга для исследователя-химика / В.Н. Романенко, А.Г. Орлов, Г.Н. Никитина. – Л.: Химия, 1987. – 289 с.

55 **Адлер, Ю.П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – 2-е изд. – М.: Наука, 1976. – 279 с.

56 **Налимов, В.В.** Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В.В. Налимов, Н.Д. Чернова. – М.: Наука, 1965. – 340 с.

57 **Зельдович, Л.Б.** К теории реакции на пористом или порошкообразном материале / Л.Б. Зельдович // Журнал физической химии. – 1939. – Т.13. – Вып. 2. – С. 163-168.

58 **Кипперман, С.Л.** Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Кипперман. – М.: Наука, 1964. – 608 с.

59 **Кипперман, С.Л.** Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С.Л. Кипперман. – М.: Химия, 1979. – 352 с.

60 **Балашов, Е.В.** Скорость сублимации при малых числах Рейнольдса / Е.В. Балашов, В.А. Фалин // Теор. основы хим. технол. – 1977. – Т.9. – №2. – С.288-290.

61 **Сафонов, В.К.** Сублимация дисперсных материалов с малым содержанием примесей / В.К. Сафонов, И.М. Скачко, А.Г. Щетинин // Современные проблемы гидродинамики и теплообмена в элементах энергетических установок и криогенной технике : межвуз. сб. науч. тр. [ред. Л. Е. Костиков]. – М.: ВЗМИ, 1980. – Вып.3. – С.124-135.

62 **Волынец, А.З.** Непрерывный процесс сублимационной очистки дисперсных веществ / А.З. Волынец, И.М. Скачко, А.В. Черняков // Теор. основы хим. технол., 1984. – Т.15. – №5. – С.615-622.

63 **Буйновский, А.С.** Исследование нового метода переработки циркоций-содержащего сырья фторированием элементным фтором / А.С. Буйновский, А.И. Карелин, В.А. Федюнин // Сб. докл. на отраслевой сублиматной конфер. – Ангарск: АЭХК. – 1984. – С.94-104.

64 **Буйновский, А.С.** Очистка веществ методом сублимации и десублимации: учебное пособие / А.С. Буйновский, В.Л. Софронов. – Томск: Изд-во ТПИ им. С.М. Кирова, 1989. – 94 с.

65 **Пархаев, В.В.** Пакет обработки экспериментальных данных / В.В. Пархаев, В.С. Ющенко // Компьютерная оптика. – 1987, №2. – С.47-50.

66 **Пархаев, В.В.** Графический пакет для обработки экспериментальных данных «SIG» / В.В. Пархаев, В.С. Ющенко, Ю.В. Казакевич. – Препринт, ИФХ АН СССР, М., 1985.

67 **Русаков, И.Ю.** Сублимационно-десублимационные процессы для фторидных технологий и их аппаратурное оформление : монография / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ. – 2015. – 230 с.

68 **Буйновский, А.С.** Расчёт сублимационно-десублимационных аппаратов : учебное пособие / А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, И.Ю. Русаков. – Томск: ТПИ, 1987. – 121 с.

69 **Хмелёв, В.В.** Исследование процессов получения тетрафторида циркония, пригодного для производства циркония ядерной чистоты : дис. …

канд. техн. наук : 05.17.02 / Хмелёв Валерий Владимирович. – Томск, 1975. – 181 с.

70 **Ершов, В.А.** Теоретические основы химической электротермии / В.А. Ершов, Я.Б. Данцис, Г.М. Жилов. – Л.: Химия. – 184 с.

71 **Зигель, Р.** Теплообмен излучением : [пер. с англ.] / Р. Зигель, Дж.Хауэл. :– М.: Мир, 1975. – 935 с.

72 **Fischer, W.** Sättigungsdruckmessungen und einigen Metallhalogeniden nach dem «Glockenverfahren» / W. Fischer, T. Petzel // Zeitschrift für anorganische und allgemeint Chemie. – 1964. – B.333. – H.4-6. – S.226-234.

73 **Коренев, Ю.М.** Давление пара тетрафторида гафния / Ю.М. Коренев, И.Д. Сорокин, Н.А. Чирина // Журн. неорганической химии. – 1972. – Т.17. – № 5. – С. 1195-1198.

74 **Брамсон, М.А.** Справочные таблицы по инфракрасному излучению нагретых тел / М.А.Брамсон. – М.: Наука, 1964. – 318 с.

75 **Барре, П.** Кинетика гетерогенных процессов / П. Баре. – М.: Мир, 1976. – 339 с.

76 **Русаков, И.Ю.** Получение и очистка тетрафторида циркония из цирконийсодержащего сырья по безводной («сухой») технологии / И.Ю. Русаков, В.Л. Софронов, Л.М. Левченко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Том 25, № 5. С. 541-547.

77 **Шумский, К.П.** Вакуумные аппараты и приборы химического машиностроения. – 2-е изд., перераб. и доп. / К.П. Шумский. – М.: Машиностроение, 1974. – 576 с.

78 **Павлов, К. Ф.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. – Изд. 10-е, перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.

79 **Русаков, И.Ю.** Фторирование диоксида циркония и циркона элементным фтором в опытно-промышленных аппаратах / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов // Химическая технология. – 2013. – №8. – С.474-479.

80 **Горелик, А. Г.** Десублимация в химической промышленности / А. Г. Горелик, А. В. Амитин. – М.: Химия, 1986. – 272 с.

81 **А.с. 514612 СССР, МКИ^3 B01D 7/00.** Десублиматор / Е.Ф.Андреев, Д.П.Лебедев (СССР). – № 2076950/24-6 ; заявл. 25.11.74 ; опубл. 25.05.76. Бюл. № 19.

82 **А.с. 551033 СССР, МКИ^3 B01D 7/00, C28B 11/06.** Сублимационный конденсатор / О.Г.Молостов (СССР). – № 1712792/26 ; заявл. 09.11.71 ; опубл. 25.03.77. Бюл. № 11.

83 **А.с. 1057058 СССР, МКИ^3 B01D 7/02.** Десублиматор / В.А.Барков (СССР). – № 3311407/23-26 ; заявл. 07.04.81 ; опубл. 30.11.83. Бюл. № 44.

84 **Коровин, Ю.Ф.** Разработка технологии получения безводного тетрафторида циркония (гафния) и методик гидрирования из азотнокислых растворов : тез. докл. / Ю.Ф. Коровин, В.Д. Фёдоров, В.В. Кокарев // V Отраслевой конф. по гидрометаллургии и металлургии циркония и гафния. – Днепродзержинск: Приднепровский химзавод. – 1980. – С.40.

85 **Иванов, А.В.** Сравнительный анализ конструкций сублимационных аппаратов периодического и полунепрерывного действия : тез. докл. / А.В. Иванов, В.П. Маширев. // VI Отраслевой конф. по гидрометаллургии и металлургии циркония и гафния. – Днепродзержинск: Приднепровский химзавод. – 1986. – С.90-91.

86 **Райст, П.** Аэрозоли. Введение в теорию : [пер. с англ.] / П. Райст. – М.: Мир, 1987. – 280 с.

87 **Амелин, А. Г.** Теоретические основы образования тумана при конденсации пара / А. Г.Амелин. – М.: Химия, 1972. – 304 с.

88 **Акишин, П.А.** Давление пара тетрафторида циркония / П.А. Акишин, В.И. Белоусов, Л.И. Сидоров // Журнал неорганической химии. 1963. – Т.8. – №6. – С.1520-1522.

89 **Смолкин, П.А.** Математическая модель процесса десублимации летучих фторидов металлов / П.А. Смолкин, А.С. Буйновский, В.В. Лазарчук //

Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 3. – С.77-80.

90 **Чернов, А. А.** Современная кристаллография. Образование кристаллов : в 3-х т. / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров [и др.] – М.: Наука, 1980. – Т. 3. – 403 с.

91 **Кафаров, В. В.** Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы / В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов, Э.М. Кольцова. – М.: Наука, 1983. – 368 с.

92 **Спокойный, Ф. Е.** Особенности осаждения тонкодиспергированных частиц из охлажденного газового потока на поперечно обтекаемой поверхности теплообмена / Ф.Е. Спокойный, З.Р. Горбис // Теплофизика высоких температур. – 1981. – Т.19. – №1. – С.182-199.

93 **Муштаев, В. И.** Сушка в условиях пневмотранспорта / В.И. Муштаев, В.М. Ульянов, А.С. Тимонин. – М.: Химия, 1984. – 232 с.

94 **Горбис, З.Р.** Физическая модель и математическое описание процесса движения мелких частиц в турбулентном потоке газовзвеси / З.Р. Горбис, Ф.Е. Спокойный // Теплофизика высоких температур. – 1977. – Т.15. – Вып.2. – С. 399-408.

95 **Романков, П. Г.** Гидромеханические процессы химической технологии / П. Г. Романков, М. И. Курочкина. – 2-е изд. – Л.: Химия, 1974. – 288 с.

96 **Муштаев, В.И.** Сушка дисперсных материалов. / В.И. Муштаев, В.М. Ульянов. – М.: Химия, 1988. – 352 с.

97 **Русаков, И.Ю.** Расчёт скорости зародышеобразования, роста и осаждения частиц: методические указания / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, Н.Д. Великосельская. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2014. – 34 с.

98 **Софронов, В.Л.** Фторидный способ получения циркония и его сплавов из рудного сырья / В.Л. Софронов, В.М. Малютина, А.С. Буйновский, Соловьёв А.И. // Современные неорганические фториды : сборник трудов II

Международного сибирского семинара ISIF-2006 по химии и технологии современных неорганических фторидов. – Томск: ТПУ, 2006. – С.295-299.

99 **Шаталов, В.В.** Получение тетрафторидов циркония и гафния высокой чистоты методом вакуумной сублимации / В.В. Шаталов, М.Л. Коцарь, В.Б. Батеев [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2000. – № 5. – С. 25-29.

100 **Бреховских, М.Н.** Очистка фторидов от примесей для синтеза оптических материалов / М.Н. Бреховских, В.А. Федоров // Неорганические материалы. – 2014. – Т.50. – № 12. – С.1363-1368.

101 **Ажажа, В.М.** Электронно-лучевая плавка циркония / В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко В.И. Лапшин, Н.Н. Пилипенко (http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2000_5/article_2000_5_3.pdf.

102 **Неклюдов, И. М.** Новая технология производства гафния ядерной чистоты / И.М. Неклюдов, В.М. Ажажа [и др.] // Научные ведомости : сер. Физика. – 2001. – № 4 (14). – С. 127-132.

103 **Ажажа, В. М.** Исследование процесса рафинирования кальциетермического гафния при введении добавок / В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов [и др.] // ВАНТ. Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике». 14-19 июня 1999, Алушта, Крым. – С. 38-40.

104 **Ажажа В.М.** Очистка кальциетермического гафния / В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов [и др.] // Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003. – С. 50-54.

105 Получение металлов высокой чистоты [Электронный ресурс] URL: http://lektsii.org/7-11132.html (дата обращения 08.04.2017).

106 **Ожерельев, О.А.** Сублимационная очистка фторидов циркония, гафния, титана / О.А.Ожерельев. – Новосибирск: Наука, 2005. – 135 с.

107 **Коцарь, М.Л.** Получение тетрафторида циркония и гафния высокой чистоты методом вакуумной сублимации / М.Л. Коцарь, Б.В. Батеев, В.Д. Федоров [и др.] // ВАНТ. Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике». 14-19 июня 1999, Алушта, Крым. – С.20-21.

108 Основные свойства неорганических фторидов : справочник / [Сост. Э.Г. Раков, Ю.Н. Туманов, Ю.П. Бутылкин и др.] ; Под ред. Н.П. Галкина. – М.: Атомиздат, 1976. – 400 с.

109 **Киреев, В.А.** Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 519 с.

110 **Барышников, Н.В.** Металлургия циркония и гафния / Н.В. Барышников, В.Э. Гегер, Н.Д. Денисова [и др.] ; под ред. Л.Г. Нехамкина. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.

111 **Пат. RU №2512726, МПК C22B 34/14, C22B 9/00** Способ очистки тетрафторида циркония от примесей / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов – №2012131775 ; заявл. 24.07.2012 ; опубл. 10.04.2014. Бюл. №10.

112 **Чиркин, В.С.** Теплофизические свойства материалов ядерной техники : справочник / В.С. Чиркин. – М.: Атомиздат, 1968. – 485 с.

113 **Буйновский, А.С.** Очистка веществ методом сублимации и десублимации : учебное пособие / А.С. Буйновский, В.Л. Софронов. – Томск: Изд-во ТПИ им. С.М. Кирова. 1989. – 94 с.

114 **Кузнецов, А.Н.** Результаты испытаний сублиматора «Приток-3» в условиях возгонки ТФЦ : тез. докл. / А.Н. Кузнецов, Ю.Ф. Коровин. А.П. Мухачёв и др. // VI отраслевая конференция по гидрометаллургии и металлургии циркония. – Днепродзержинск: ПХЗ. 1986. – С.87-88.

115 **Займовский, А.С.** Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.

116 **Емильянов, Н.Я.** Оценка эффективности использования в реакторах РБМК циркониевых сплавов с улученными нейтронно-физическими характеристиками : тез. докл. / Н.Я. Емильянов, В.Г. Аден, В.П. Борщёв [и др.] // VI отраслевая конференция по гидрометаллургии и металлургии циркония. – Днепродзержинск: ПХЗ. 1986. – С.16-19.

117 **Ласкорин, Б.Н.** Сорбционные методы разделения бария и радия, алюминия и галия, циркония и гафния / Б.Н. Ласкорин, В.С. Ульянов, Р.А.

Свиридова, А.М. Аржаткин, А.И. Южин // Атомная энергия. – 1959. – Том 7. – Вып.2. – С. 112-161.

118 **Комиссарова, Л.Н.** Разделение циркония и гафния / Л.Н. Комиссарова, В.Е. Плющев // Успехи химии. – 1956 – Том 25. – с. 1197-1222.

119 **Винаров, И.В.** Современные методы разделения циркония и гафния / И.В. Винаров // Успехи химии. – 1967. – Том 36. – Вып.7. – С. 1244-1269.

120 **Беркович, И.А.** Авторские свидетельства и патенты по цирконию : темат. подборка / И.А. Беркович, Л.Д. Кокувина // ЦНИИ информации и техн.-экон. исследований по атомной науке и технике. – М.: [б. и.], 1976. – 293 с.

121 **Дробот, Д.В.** Избранные главы ХиТРРЭ. Химия и технология циркония и гафния : учебное пособие / Д.В. Дробот, Е.И. Лысакова, А.М. Резник. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013. – 88 с.

122 **Пилипенко, Н.Н.** Получение циркония ядерной чистоты / Н.Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 2. – С. 66-72.

123 **Пат. 4072506 США, МКИ^3 C22B 7/00.** Метод отделения гафния от циркония / М.Е. Аллен (США). Заявл.17.10.75, опуб. 07.10.85. – аналог №1539958 (Великобритания); № 2646303 (ФРГ); № 847174 (Бельгия); № 2328051 (Франция)

124 **Пат. 3012840 США, МКИ^3 C22D 25/04**. Процесс разделения циркония и гафния / Л. Берл (США). Заявл.15.11.57, опуб. 12.12.61.

125 **Пат. 3276862 США, МКИ^3 C22B 25/04.** Способ отделения гафния от циркония / Н. Хандлер (США). Заявл. 24.10.62, опуб. 04.10.66.

126 **Морозов, И.С.** Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С. Морозов. – М.: Наука, 1966 г. – 251 с.

127 **Филатова, Н.А.** Исследование субхлоридного способа выделения тетрахлорида гафния из смеси тетрахлоридов циркония и гафния / Н.А. Филатова, В.А. Кожемякин, Т.И. Хазанова // Хлорная металлургия : сб. науч. тр. Гиредмет. – М.: Металлургия, 1969. – с.249-255.

128 Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958 г. В 16 т. Т. 3 : Ядерное горючее и реакторные металлы / под общ. ред. А.А. Бочвара [и др.] : Объединенные Нации. – М.: Атомиздат, 1959 –670 с.

129 **Нисельсон, Л.А.** Разделение и очистка галогенидов циркония и гафния, ниобия и тантала методами, основанными на различии в летучести / Л.А. Нисельсон // Разделение близких по свойствам редких металлов : сб. статей. – М.: Металлургиздат, 1962. – 148 с.

130 **Лебец, Д.** Мирное использование атомной энергии : т.8 [доклад P/876] / Д. Лебец, М. Останек // Материалы 1-ой Международной конференции в Женеве, 1955 г., Объединённые нации. – М.: Металлургиздат, 1958. – С. 340-342.

131 Gmelins handbuch der anorganischen chemie. System №43. Hafnium / Edited by the Gmelin Institute under the direction of E.H.E. Pietach. 8th ed. Verlag Chemie. Gmb., Weiheim Bergstr., 1958. – 223 pp.

132 **Емельянов, В.С.** Разделение циркония и гафния методом избирательного восстановления их тетрахлоридов цирконием и алюминием / В.С. Емельянов и др. // Разделение близких по свойствам редких металлов : [сб. статей] / [ред. коллегия: А.Н. Зеликман и др.]. – М.: Металлургиздат, 1962.– 264 с.

133 **Пат. 2615848 Франция, МКИ[4] C01G 25/04.** Способ разделения циркония и гафния. 1988.

134 **Эмилиус, Х.Дж.** Нелетучие неорганические фториды. В кн. : Фтор и его соединения : [Сборник статей] : пер. с англ. / под ред. Дж. Саймонса ; Под ред. чл.-кор. АН СССР И. Л. Кнунянца и канд. хим. наук Я. М. Варшавского. – М.: Изд-во иностр. лит., 1953. – Т.1. – С.44-96.

135 **А.с. 80873 (СССР) C22B 34/14, C01G 25/04** Способ получения тетрафторида циркония ядерной чистоты / Лапин П.В., Курин Н.П., Карелин А.И. Заяв.08.07.1973, опубл. 12.10.1975, бюл. №10.

136 **А.с. 80874 (СССР) С22В 34/14, С01G 25/04** Способ разделения тетрафторидов циркония и гафния / Лапин П.В., Курин Н.П., Карелин А.И. и др. Заявл. 09.07.1973, опубл. 15.09.1975, бюл. №8.

137 **Буйновский, А.С.** Разделение фторидов циркония и гафния на активной насадке / А.С. Буйновский, И.Ю. Русаков, В.Л. Софронов // Изв. вузов. Физика. – 2012. – №2/2. – Том 55. – С.49-51.

138 **Коган, В.Б.** Азеотропная и экстрактивная ректификация / В.Б. Коган.– Л.: Госхимиздат, 1961. – 315 с.

139 **Thoma, R.E.** Phase diagrams of binary and ternary fluoride systems / R.E. Thoma,. // in the book: Advances in molten salt chemistry. – New York, London. – 1975. – V.3. – pp.275-455.

140 Ядерные реакторы: Материалы комиссии по атомной энергии США. В 3 т. Т.3 Материалы для ядерных реакторов [пер. с англ.] / под ред. Ю.В. Гагаринского. – М.: Изд-во иностр. литература, 1956. – 398 с.

141 **Hevery, Dulencopf** // Zeitschrift fur anorgchemi. – 1934. – Bd. 333. – S.161.

142 **Иванов, В.Е.** Чистые и сверхчистые металлы / В. Е. Иванов, Г. Ф. Папиров, И.И. Тихинский, В.М. Амоненко. – М.: Металлургия, 1965. – 263 с.

143 **Мелвин-Хьюз, Э.А.** Физическая химия. В 2х кн. Книга 1. [пер с англ.] / под общ. ред. чл.-корр. АН СССР Я. И. Герасимова. – М.: Иностр. литература, 1962. – 520 с.

144 Справочник по экстракции: в 3 т. / под ред. А. М. Розена. – М.: Атомиздат, 1976. – 600 с.

145 **Коренев, Ю.М.** Давление пара тетрафторида гафния / Ю.М. Коренев, И.Д. Сорокин, Н.А. Чирина // Журн. неорганической химии. – 1972. – Т.17. – № 5. – С. 1195-1198.

146 **Пазухин, В.А.** Разделение и рафинирование металлов в вакууме / В.А. Пазухин, А.Я. Фишер. – М.: Металлургия, 1969. – 204 с.

147 **Годнева, М.М.** Химия фтористых соединений циркония и гафния / М.М.Годнева, Д. Л.Мотов. – Л.: Наука, 1971. – 115 с.

148 **Девятых, Г.Г.** Глубокая очистка веществ : учеб. пособие по хим. и хим.-технол. спец. вузов / Г.Г. Девятых, Ю.Е. Еллиев. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высшая школа, 1990. – 192 с.

149 **Будников, П.П.** А.М. Реакции в смесях твёрдых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.

150 **Князев, Д.А.** Г.Г. Методы измерения малых коэффициентов разделения / Д.А. Князев, Я.Д. Зельвинский, Н.Ф. Мясоедов, Г.Г. Филиппов // Успехи химии, 1969. – Т.38. – Вып. 7. – С. 1314-1343.

151 **Зельвинский, Я.Д.** Ректификация разбавленных растворов / Я.Д. Зельвинский, А.А. Титов, В.А. Шалыгин. – Л.: Химия, 1974. – 216 с.

152 **Розенгарт, М.И.** Техника лабораторной перегонки и ректификации / М.И. Розенгарт; под ред. акад. Б. А. Казанского. – М.-Л.: Госхимиздат, 1951. – 194 с.

153 **Карякин, Ю.В.** Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – 4-е изд. перераб. и доп. – М. : Химия, 1974. – 408 с.

154 **Карасёв, Н.М.** Молекулярный состав пара и расшифровка масс-спектра в системах $KF\text{-}ZrF_4$, $CsF\text{-}ZrF_4$ / Н.М. Карасёв, Л.Н. Сидоров, Ю.М. Коренев // Журн. физ. химии. – 1976. – Т.50. – №6. – с.1630.

155 **Карасёв, Н.М.** Парциальное давление пара в системае $KF\text{-}ZrF_4$ / Н.М. Карасёв, Л.Н. Сидоров, Ю.М. Коренев ; Ред. журн."Журн. физ. химии". – М., 1976. – 15 с. – Деп. в ВИНИТИ 16.02.76, № 734-76.

156 **Смирнов, В.И.** Курс высшей математики. В 2 т. Том I / В.И. Смирнов ; пред. Л.Д. Фадеева, пред. и прим. Е.А. Грининой – 24-е изд. – СПб.: БХВ-Петербург. 2008. – 624 с.

157 **Сорокин, И.Д.** Исследование взаимодействия фторидов щелочных металлов с тетрафторидом гафния в газовой фазе : Автореферат дис. … канд. хим. наук : 02.00.01 / Сорокин Игорь Дмитриевич. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. – 97 с.

158 **Лошин, А.Ф.** Определение молекулярного состава насыщенного пара и активностей компонентов в системе $KF\text{-}ZrF_4$ / А.Ф. Лошин, Ю.М. Ко-

ренев, Л.Н. Сидоров, А.В. Новосёлова // Журн. физ. химии. – 1975. – Т.49. – №10. – с.2723.

159 **Коренев, Ю.М.** Т-х проекция диаграммы состояния и нонвариантные равновесия в системе KF-ZrF_4 / Ю.М. Коренев, А.Ф. Лошин, Л.Н. Сидоров, А.В. Новосёлова ; Ред. журн. "Журн. физ. химии". – М., 1975. – 12 с. – Деп. в ВИНИТИ 24.06.75. – № 1875-75.

160 **Коган, Б.В.** К теории экстрактивной ректификации / Б.В. Коган // Журн. прикладной химии. – 1957. – Т.30. – № 12. – С. 1863-1865.

161 **Воронин, Г.Ф.** Парциальные термодинамические функции гетерогенных смесей и их применение в термодинамике сплавов / Г.Ф. Воронин // Современные проблемы физической химии : сб. научн. работ. – М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 1976. – Т.9. – С. 29-48.

162 **Кучеров, Р.Я.** Скачок концентрации при медленном испарении смеси / Р.Я. Кучеров, Л.Э. Рикенглаз // Журн. экспер. и теор. физики. – 1959. – Т.37. – № 12. – С. 1821-1822.

163 **Амирханова, И.Б.** О возможной причине расхождений в результатах измерений отношений равновесных давлений паров изотопов дифференциальным и релеевским методами / И.Б. Амирханова, А.В. Борисов, И.Г. Гвердцители, Р.Я. Кучеров // Докл. АН СССР. – 1963. – Т.149. – №2. – С. 351-352.

164 **Амирханова, И.Б.** Относительные различия давлений паров $B^{11}F_3$-$B^{10}F_3$ / И.Б. Амирханова, А.В. Борисов, И.Г. Гвердцители, А.Т. Карамян // Атомная энергия. – 1965. – Т.19. – Вып. 1. – С. 20-23.

165 **Городецкий, И.Я.** Вибрационные массообменные аппараты / И.Я. Городецкий, А.А. Васин, В.М. Олевский, П.А. Лупанов ; под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1980. – 190 с.

166 **Нисельсон, Л.А.** Относительная летучесть $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ выше их точки плавления / Л.А. Нисельсон, В.И. Столяров // Журн. неорганической химии. – 1964. – Т.9 – № 12. – С. 2779-2780.

167 **Flenglas, S.N.** A new process for the separation of hafnium from zirconium / S.N. Flenglas, J.E. Dutrizac // Metallurgical transactions. – 1977. – V.8 B. – №3. – pp.377-385.

168 **Kolditz, L.** Über Zirkontetrafluoridhydrate, Zirkonhydroxofluoride und ihre Kondensationsprodukte / L. Kolditz, A. Teltz // Zeitschrift anorg. allg. Chem. – 1961. – B.310. – №4-6. – S.217-224.

169 **Kolditz, L.** Über die Hydrolyse von Fluorozirkonaten und die Kondensation der Hydrolysenprodukte / L. Kolditz, A. Teltz // Zeitschrift anorg. allg. Chem. – 1961. – B.310. – №4-6. – S.204-216.

170 **Grunberg, H.** Thermodynamische Betrachtungen zur chemischen Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen / H. Grunberg // Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorfbei Dresden. – Dresden. – 1979. – №368. – S.22.

171 **Gsaudreau, B.** Recherches sur le fluoride de zirconium et quelques-uns de ses derives / B. Gsaudreau // Revue de Chimie minerale. – 1965. – V.2. – №1. – pp.1-52.

172 ТУ 6-09-2486-77 Цирконий (IV) оксид (цирконий (IV) окись) чистый. – 49 с.

173 ТУ 05.20.036-82 Тетрафторид циркония сублимированный. Технические условия. – Днепродзержинск, 1982. – 38 с.

174 **Пат. RU 2457265, МПК C22B 34/14, C01G 25/04, B01D 7/00.** Способ очистки циркония от гафния / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов. – № 2010106946 ; заявл. 24.02.2010 ; опубл. 27.07.2012, Бюл. №21. – 5 с.

175 **Русаков, И.Ю.** Разделение фторидов циркония и гафния на активной насадке / И.Ю.Русаков, А.С.Буйновский, В.Л.Софронов, А.Н.Дьяченко // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – №11/2. – С.107-111.

176 **Русаков, И.Ю.** Разделение фторидов циркония и гафния сублимационно-сорбционным методом / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, Л.Д. Агеева // Изв. вузов. Цвет. металлургия. – 2016. – №3. – С.20-27.

177 **Бенедикт, М.** Химическая технология ядерных материалов : [пер. с англ.]. / М. Бенедикт, Т. Пигфорд. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Атомиздат, 1960. – 528 с.

178 **Пат. RU 2434957, МПК C22B 34/14, C01G 25/04, C01G 27/04.** Технологический каскад для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния / И. Ю. Русаков, А. С. Буйновский, В. Л. Софронов, Е. В. Сидоров. – 2010104646 ; заявл. 10.02.2010 ; опубл. 27.11.2011, Бюл. №33. – 8 с.

179 **Серпионова, Е.Н.** Промышленная адсорбция газов и паров / Е.Н. Серпионова. – М.: Высшая школа. 1969. – 414 с.

180 **Русаков, И.Ю.** Исследование процессов и разработка оборудования сублимационной очистки тетрафторида циркония : автореф. … канд. техн. наук : 05.17.02 / Русаков Игорь Юрьевич. – Томск, 1994. – 27 с.

181 **А.с. 710565 СССР, МКИ^{2} B 01 D 7/00.** Сублимационный вакуумный аппарат периодического действия / П.В. Лапин, А.Н. Древаль, А.И. Соловьев, А.Я. Сваровский, Г.Г. Шелудченко, Г.А.Панков (СССР). – № 2565181 ; заявл. 06.01.78 ; опубл. 25.01.80, Бюл. № 3. – 3 с.

182 **А.с. 1818130 СССР, МКИ^{5} B 01 D 7/00.** Сублимационный вакуумный аппарат для глубокой очистки веществ / А.С.Буйновский, И.Ю.Русаков, В.Л.Софронов и др. (СССР). – № 4721483/26 ; заявл. 24.07.89 ; опубл. 30.05.93, Бюл. № 20. – 2 с.

183 Разработка и освоение сублиматора непрерывного действия для получения высокочистого тетрафторида циркония : отчёт о НИР (промежуточ.) : / АН Каз.ССР. Институт металлургии и обогащения ; рук. Е.С.Есютин. – Алма-Ата – М. – 30 с. – № ГР 01830054330. – Инв. № 02850020071.

184 **Крапивина, С.А.** Плазмохимические технологические процессы / С.А. Крапивина. – Л.: Химия, 1981. – 248 с.

185 **Соловьёв, А.И.** Исследование фторидных способов переработки цирконовых концентратов : автореф. … канд. техн. наук : 05.17.02 / Соловьёв Александр Иванович. – Томск, 1971. – 24 с.

186 **А.с. 1311747 СССР, МКИ^3 В 01 D 7/02.** Вакуумный сублимационный аппарат периодического действия / А.С.Буйновский, А.И.Карелин, В.А.Федюнин. (СССР). – № 3938776; заявл. 31.07.75 ; опубл. 23.05.87, Бюл. № 19. – 4 с.

187 **А.с. 1464328 СССР, МКИ^4 В 01 D 7/00.** Сублимационный аппарат / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, (СССР). – № 4183493; заявл. 20.01.87. опубл. 30.10.89, Бюл. № 40. – 3 с.

188 **А.с. 1517974 СССР, МКИ^4 В 01 D 7/00.** Аппарат для очистки сублимирующихся веществ / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, А.И. Карелин [и др.] (СССР). – № 4282073 ; заявл. 13.07.87 ; опубл. 30.10.89, Бюл. № 40. – 4 с.

189 **А.с. 1560258 СССР, МКИ^5 В 01 D 7/00.** Сублиматор / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, А.И. Карелин [и др.] (СССР). – № 4310362 ; заявл. 13.07.87 ; опубл. 30.04.90, Бюл. № 16. – 4 с.

190 **А.с. 1577121 СССР, МКИ^4 В 01 D 7/02.** Сублимационный аппарат / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, (СССР). – № 4311310 ; заявл. 01.10.87. опубл. 30.04.89, Бюл. № 15. – 2 с.

191 **Лебедев, Д.П.** Тепло- и массообмен в процессах сублимации в вакууме / Д.П. Лебедев. – М.: Энергия, 1973. – 336 с.

192 **Русаков, И.Ю.** Методика расчёта сублимационных аппаратов : тез. докл. / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, А.И. Карелин и др. // VI отраслевая конференция по гидрометаллургии и металлургии циркония. – Днепродзержинск, 1986. – С.98-99.

193 **Лыков, А.В.** Теория теплопроводности / А.В.Лыков. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

194 **Исаченко, В.П.** Теплопередача. / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – изд.3-е, перераб. и доп. – М.: Энергия, 1975. – 488 с.

195 **Григорьев, Л.Я.** Инженерные задачи нестационарного теплообмена / Л.Я. Григорьев, О.Н. Маньковский. – Л.: Энергия, 1968. – 84 с.

196 **Розанов, Л.Н.** Вакуумные машины и установки / Л.Н. Розанов. – Л.: Машиностроение, 1975. – 336 с.

197 **Пипко, А.И.** Конструирование и расчёт вакуумных систем / А.И. Пипко, В.Я. Плисковский, Е.А. Пенчко. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Энергия, 1970. – 504 с.

198 **Fischer, W.** Sättigungsdruckmessungen an einigen Metallhalogeniden nach dem “Glockenverfahren” / W. Fischer, T. Petzel // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemi. – 1964. – B.333. – H.4-6. – S.226-234.

199 Основные свойства неорганических фторидов : справочник / Сост.: Э.Г. Раков, Ю.Н. Туманов, Ю.П. Бутылкин [и др.] ; под ред. Н.П. Галкина. – М.: Атомиздат, 1976. – 400 с.

200 Термические константы веществ : справочник : в 10-ти вып. / АН СССР, ВИНИТИ; под ред. В.П. Глушко. – М.: 1974. – Вып.7. – Ч.1. – 344 с.

201 **Чиркин, В.С.** Теплофизические свойства материалов ядерной техники : справочник / В.С. Чиркин. – М.: Атомиздат, 1968. – 484 с.

202 Таблицы физических величин : справочник / под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

203 **Дрязгова, С.В.** Сублимация органических веществ в роторном вихревом сублиматоре : дис. … канд. техн. наук : 05.17.08 / Дрязгова Софья Владимировна. – Иваново, 1984. 149 с.

204 **Беднягин, Г.В.** Теплоотдача сыпучего материала к стенке в барабанных холодильниках с механическим перемешивающим устройством шнекового типа : дис. … канд. техн. наук : 05.17.08 / Беднягин Гай Владимирович. – Л., 1980. – 145 с.

205 **Тамарин, А.И.** Исследование теплообмена между поверхностью и слоем движущихся частиц / А.И. Тамарин, В.Д. Дунский, Л.В. Горбачёв // ИФЖ. – 1967. – Т.13. – №14. – С.450-454.

206 **Вайсон, А.А.** Подъёмно-транспортные машины / А.А. Вайсон. – М.: Машиностроение, 1989. – 536 с.

207 **Белозёров, Б.П.** Анализ процесса и аппаратуры для десублимации гексафторида урана и других летучих фторидов / Б.П. Белозёров, И.Ю. Русаков, Г.Г. Андреев // Цветные металлы. – 2012.– №1. – С.58-61.

208 **Пат. RU 2106890, МПК[6] B 01 D 7/00, 7/02.** Сублимационный аппарат / Володин А.Н., Белозёров Б.П., Гущин А.А. ; заявитель и патентообладатель ОАО “Сибирский химический комбинат”. – № 96110756 ; заявл. 28.05.96 ; опубл. 20.03.98, Бюл. № 8. – 8 с.

209 **Пат. RU 2106890, МПК[7] B 01 D 7/00.** Сублимационный аппарат / Володин А.Н., Белозёров Б.П., Гущин А.А. и др.; заявитель и патентообладатель ОАО “Сибирский химический комбинат”. – № 99100213 ; заявл. 10.01.99 ; опубл. 10.01.00, Бюл. № 1. – 4 с.

210 **Пат. RU 2143940, МПК[7] B 01 D 7/00, 7/02.** Сублимационный аппарат / Белозёров Б.П., Володин А.Н., Гущин А.А. и др. ; заявитель и патентообладатель ОАО “Сибирский химический комбинат”. – № 99100213 ; заявл. 10.01.99 ; опубл. 10.01.2000, Бюл. № 33. – 6 с.

211 **Пат. RU 2244582, МПК[7] B 01 D 7/02, 59/08.** Сублимационный аппарат / Гущин А.А., Русаков И.Ю., Лазарчук В.В. ; заявитель и патентообладатель ОАО “Сибирский химический комбинат”. – № 2001108204/15 ; заявл. 26.03.01 ; опубл. 20.02.03, Бюл. № 2. – 6 с.

212 **Пат. RU 2336112, МПК[7] B 01 D 7/00,C 01G 43/06.** Десублимационный аппарат / Русаков И.Ю., Хохлов В.А., Гущин А.А. и др. ; заявитель и патентообладатель Русаков И.Ю., Хохлов В.А., Гущин А.А. и др. – № 2007105471 ; заявл. 13.02.07 ; опубл. 20.10.08, Бюл. № 29. – 6 с.

213 **Пат. RU 2339423, МПК[7] B 01 D 7/00.** Конденсатор-испаритель стационарный / Русаков И.Ю., Хохлов В.А., Гущин А.А. и др. ; заявитель и патентообладатель Русаков И.Ю., Хохлов В.А., Гущин А.А. и др. – № 2007125288 ; заявл. 04.07.07 ; опубл. 27.11.08, Бюл. № 33. – 6 с.

214 **Русаков, И.Ю.** Разработка конструкции десублимационного аппарата / И.Ю. Русаков, П.Б. Молоков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, В.Н. Брендаков // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2017. – № 2. – С.14-16.

215 **Уилкокс, Д.К.** Уточнение уравнения для масштаба турбулентности в перспективных моделях турбулентности / Д.К. Уилкокс // Аэрокосмическая техника. – 1989. – №1. – С.30-46.

216 **Том, А.** Числовые расчеты полей в технике и физике : пер. с англ. / А. Том, С. Д. Эйплт. – М-Л : Энергия, 1964. – 208 с.

217 Программа проведения технологических испытаний десублиматора К10716 на установке М2079. №22/746 от 04.09.2006 г. – Северск: СХК, 2006. – 10 с.

218 **Пат. RU 2239121, МПК F17C 9/02, F25B 39/02.** Испаритель криогенной жидкости / Русаков И.Ю., Гущин А.А., Лазарчук В.В. и др. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Сибирский химический комбинат». – № 2002102596; заявл. 20.06.2002 ; опубл. 27.10.2004, Бюл. № 34. – 4 с.

219 **Пат. RU 2377462, МПК[7] F17C 9/02, F25B 39/02.** Испаритель криогенной жидкости / Русаков И.Ю., Билялов Р.М., Матвеев А.А. и др. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Сибирский химический комбинат». – № 2008125124; заявл. 28.01.08 ; опубл. 27.11.08, Бюл. № 36. – 6 с.

220 **Смолкин, П.А.** Математическая модель для определения тепловых условий процесса десублимации летучих фторидов металлов / П.А. Смолкин, А.С. Буйновский, В.В. Лазарчук, А.А. Матвеев, В.Л. Софронов, В.Н. Брендаков // Известия ТПУ. 2007.– Т. 310, № 3. – С. 80-85.

221 **«Энергетика: экология, надёжность, безопасность», IV Всероссийский научн.-технический семинар (1998; Томск).** IV Всероссийский научно-технический семинар «Энергетика: экология, надёжность, безопасность», 26-28 октября 1998 г.: [материалы] – Томск: ТПУ, 1998. – 144 с.

222 **«Автоматизация и прогрессивные технологии», II межвузовская отраслевая научн.-техническая конф. (1999; Новоуральск).** II межвузовская отраслевая научно-техническая конференция «Автоматизация и прогрессивные технологии», 27 сент.-1 окт., 1999 г. : [материалы] / редкол.: А.А.Ефимов [и др.] – Новоуральск: НПИ МИФИ, 1999. – 210 с.

223 **«Технология и автоматизация атомной энергетики», отраслевая научн.-техническая конф. (2000; Северск).** Отраслевая научно-техническая конференция «Технология и автоматизация атомной энергетики», 20-23 мая 2000 г. : [материалы] / под ред. М.Д. Носкова – Северск : СГТИ, 2000. – 194 с.

224 **7-ая научн.-техническая конф. Сибирского химического комбината г. Северск (2003; Северск).** 7-ая научно-техническая конференция Сибирского химического комбината 17-20 окт. 2003 г. : [материалы] / редкол. В.А. Матюха [и др.] – Северск: СТИ ТПУ, 2003. – 215 с.

225 **«Технология и автоматизация атомной энергетики ТААЭ 2004», отраслевая научн.-техническая конф. (2004; Северск).** Отраслевая научно-техническая конференция «Технология и автоматизация атомной энергетики ТААЭ 2004», 12-14 мая 2004 г. : [посвящ. 45-летию СГТИ: материалы] / под ред. М.Д. Носкова – Северск : Изд. СГТИ, 2004. – 140 с.

226 **«Технология и автоматизация атомной энергетики», отраслевая научн.-техническая конф. (2005; Северск).** Отраслевая научно-техническая конференция «Технология и автоматизация атомной энергетики», 17-20 мая 2005 г. : [материалы] / под ред. М.Д. Носкова – Северск : СГТИ, 2005. – 180 с.

227 **Второй Международный сибирский семинар по современным неорганическим фторидам INTERSIBFLUORINE-2006 (2006; Томск).** Второй Международный сибирский семинар по современным неорганическим фторидам «INTERSIBFLUORINE-2006», 11-16 июня 2006 г. : [материалы] – Томск: ТПУ, 1996. – 254 с.

228 **II Открытая научн.-практическая конф. молодых работников ГХК (2007; Железногорск).** II Открытая научно-практическая конференция молодых работников ГХК, 26-28 сент. 2007г. : [посвящ. Дню работника атомной промышленности : материалы] - Железногорск: ФГУП «ГХК», 2007. – 147 с.

229 **Третий Международный сибирский семинар по современным неорганическим фторидам INTERSIBFLUORINE-2008 (2008; Владивосток).** Третий Международный сибирский семинар по современным неорганическим фторидам «INTERSIBFLUORINE-2008», 1-6 сент. 2008 г. : [материалы] – Владивосток: Рея, 1998. – 283 с.

230 **«Фторидные технологии» Всероссийская научн.-практическая конф. (2009; Томск).** «Фторидные технологии» Всероссийская научно-практическая конференция 25-26 июня 2009 г. [тезисы докладов] – Томск: ТПУ, 2009. – 84 с.

231 **«Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности» ТААЭП-2010, отраслевая научн.-техническая конф. (2010; Северск).** «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности»ТААЭП-2010, отраслевая научно-техническая конференция, 17-21 мая 2010 г. : [материалы] / под ред. М.Д. Носкова – Северск : Изд. СТИ НИЯУ МИФИ, 2010. – 191 с.

232 **«Ядерная энергетика: технология, безопасность, экология, экономика, управление» Всероссийская научн.-практическая конф. молодых атомщиков Сибири (2010; Томск).** «Ядерная энергетика: технология, безопасность, экология, экономика, управление» Всероссийская научно-практическая конференция молодых атомщиков Сибири, 19-25 сент. 2010 г. [материалы] – Томск: Изд. НИ ТПУ, 2010. – 260 с.

233 **«Фторидные технологии» Всероссийская научн.-практическая конф. (2011; Томск).** «Фторидные технологии» Всероссийская научно-практическая конференция, 25-26 ноября 2011 г. [тезисы докладов] – Томск: ТПУ, 2011. – 95 с.

234 **«Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности ТААЭП-2011», отраслевая научн.-техническая конф. (2011; Северск).** «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности ТААЭП-2011» отраслевая научно-техническая конференция, 16-20 мая

2011 г. : [материалы] / под ред. М.Д. Носкова – Северск : Изд. СТИ НИЯУ МИФИ, 2011. – 180 с.

235 **«Химия и химическая технология в XXI веке» XIII Всероссийская научн.-практическая конф. студентов и молодых ученых с международным участием (2012; Томск).** «Химия и химическая технология в XXI веке» XIII Всероссийская научно-практическая конференции студентов и молодых ученых с международным участием, 14-17 мая 2012 г. : [материалы] – Томск: ТПУ, 2012. – 295 с.

236 **«Цирконий XXI века» отраслевая научн.-техническая конф. (2014; Глазов).** «Цирконий XXI века» отраслевая научно-техническая конференция, 3-5 июня г. : [материалы] – Глазов: ЧМЗ, 2014. – 133 с.

237 **«Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения» всероссийская научн.-практическая конф. (2014; Томск).** «Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения» всероссийская научно-практическая конференция, 1-3 окт. 2014 г. [посвящ. 105-летию со дня рождения Б.В. Громова : материалы] / под ред. О.Б.Громова – Томск: Изд. ТПУ, 2014. – 73 с.

238 **«Повышение эффективности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности» Международная научн.-технической конф. (2016; Москва).** «Повышение эффективности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности» Международная научно-технической конференция, 8-9 сент. 2016 г. [посвящ. 105-летию со дня рождения А.Н. Плановского : материалы] – М.: ФГБОУ ВО «МГУДТ», 2016.- 250 с.

239 **Русаков, И.Ю.** Разделение фторидов циркония и гафния на активной насадке / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов. А.Н. Дьяченко // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53.– №11/2. – С.107-111.

240 **Русаков, И.Ю.** Конструирование десублиматора для гексафторида урана и других летучих фторидов / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Со-

фронов. А.Н. Дьяченко // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – №11/2. – С.140-145.

241 **Русаков, И.Ю.** Разделение циркония и гафния на активной насадке / И.Ю. Русаков, А.С. Дзюба, В.С. Догаев, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов / Известия вузов. Физика. – 2012. – Т.55. – №2/2. – С.49-51.

242 **Русаков, И.Ю.** Сорбционное разделение тетрафторидов циркония и гафния на фториде калия / И.Ю. Русаков, Ю.О. Осташенко, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов. П.Б. Молоков // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №4/2. – С.50-57.

243 **Русаков, И.Ю.** Очистка тетрафторида циркония от примесей с использованием стружки металлического циркония / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов // Химическая технология.– 2014. – № 3. – С.146-150.

244 **Русаков, И.Ю.** Технологический каскад для очистки тетрафторида циркония от гафния с использованием диоксида циркония / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, Л.М. Левченко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – № 6. – С.789-794.

245 **Русаков, И.Ю.** Очистка тетрафторида циркония от примесей с использованием стружки металлического циркония / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов // Металлы. – 2016.– № 6. – С. 84-89.

246 **Rusakov, I. Yu.** Removal of impurities from zirconium tetrafluoride using metallic zirconium chips / I.Yu. Rusakov, A.S. Buinovskiy, V.L. Sofronov // Russian Metallurgy (Metally). November. – 2016. – Vol. 2016. – Issue 11. – pp 1078–1082 [https://doi.org/10.1134/S0036029516110124].

247 **Rusakov, I.Yu.** Development of a Desublimator Design / I.Yu. Rusakov, P.B. Molokov, A.S. Buinovskiy, V. L. Sofronov, V.N. Brendakov // Chemical and Petroleum Engineering. – May 2017. – Vol. 53 – Issue 1–2. – pp. 89-93 [https://doi.org/10.1007/s10556-017-0300-3].

248 **Русаков, И.Ю.** Очистка циркония от гафния из фторидных расплавов с щелочными металлами / И.Ю. Русаков, В.Л. Софронов, Ю.Н. Макасеев // Извести ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т.329. – №9. – С.125-133.

249 **Русаков, И.Ю.** Анализ процесса и аппаратуры для десублимации и создание десублиматоров для гексафторида урана и других летучих фторидов / И.Ю. Русаков, Б.П. Белозеров, А.А. Гущин, В.А. Хохлов, П.А. Смолкин // Ядерный топливный цикл: энергетика, технология, экология, безопасность. – 2006. – №2. – С. 55-61.

250 **Русаков, И.Ю.** Анализ процесса и аппаратуры для десублимации гексафторида урана и других летучих фторидов / И.Ю. Русаков, Б.П. Белозёров, Г.Г. Андреев, А.Н. Жиганов, Ю.Ф. Кобзарь // Цветные металлы. – 2012. – №1. – С.58-61.

251 **Rusakov, I. Yu.** Separation of zirconium and hafnium fluorides by the sublimation–sorbtion method / I. Yu. Rusakov, A. S. Buynovskiy, V. L. Sofronov, L. D. Ageeva // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. August 2016, Vol. 57, Issue 5, pp 412–418 [https://doi.org/10.3103/S106782121605014X].

252 **Русаков, И.Ю.** Исследование процесса фторирования оксидов редкоземельных металлов и железа, а также их смесей / И.Ю. Русаков, В.Л. Софронов, А.В. Ануфриева, А.Ю. Макасеев, П.Б. Молоков, // Цветные металлы. – 2012. – №3, – С.81-87.

253 **Русаков, И.Ю.** Металлотермическое получение сплавов на основе РЗМ со сливом в кристаллизатор / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, А.Ю. Макасеев, Ю.Н. Макасеев // Цветные металлы. – 2012. – №3. – С.90-93.

254 **Русаков, И.Ю.** Разработка математической модели процесса десублимации и её апробация для многокамерного аппарата / И.Ю. Русаков, В.Л. Софронов, В.Н. Брендаков // Ползуновский вестник. – 2018. – № 4. – С. 149-154.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

К разделу 1 – Сублимация тетрафторидов циркония и гафния

Таблица А.1 – Статистические параметры некоторых регрессионных уравнений

№ уравнения	Остаточная дисперсия	Коэффициент корреляции	Критерий Фишера	Табличное значение критерия Фишера [9]
1.2	-	-	49,55	1,85

Таблица А.2 – Факторное пространство при исследовании сублимации ТФЦ

Наименование	Факторы	
	температура сублимации, К	время сублимации, мин
	$x_1 = T_c$	$x_2 = \tau$
Нулевой уровень (0)	973	13
Верхний уровень (+1)	1023	20
Нижний уровень (–1)	923	6
Уровень +1,41	1043	23
Уровень –1,41	903	3

Таблица А.3 – Результаты реализации плана по кинетике сублимации ТФЦ

№ опыта	План		Степень сублимации, $Y_1 = \alpha$, доли	
	x_1'	x_2'	Y_1, опытная	Y_1, расчётная
1	+1	+1	0,9545	0,8890
2	+1	–1	0,3765	0,3530
3	–1	+1	0,4655	0,1876
4	–1	–1	0,0665	0,0563
5	+1,41	0	0,7235	0,7729
6	–1,41	0	0,1485	0,0750
7	0	+1,41	0,7835	0,5473
8	0	–1,41	0,1830	0,0826
9	0	0	0,4355	0,3729
10	0	0	0,3960	0,3739
11	0	0	0,3980	0,3739
12	0	0	0,3655	0,3739
13	0	0	0,3645	0,3739

Продолжение приложения А

Таблица А.4 – Результаты активно-пассивного эксперимента при исследовании вакуумной сублимации ТФЦ

№ опыта	Время сублимации, τ, мин	Степень сублимации, α, доли	Относительная скорость сублимации, W, 1/мин.
Температура процесса T = 903 К			
1	6	0,0315	0,00533
2	13	0,1485	0,0123
3	13	0,0815	0,00654
4	40	0,1605	0,00436
Температура процесса T = 923 К			
5	6	0,665	0,01140
6	6	0,5650	0,00970
7	20	0,1820	0,0100
8	20	0,4655	0,3031
9	30	0,3190	0,0190
10	32	0,3980	0,0155
Температура процесса T = 973 К			
11	3	0,1830	0,0671
12	3	0,0720	0,0249
13	13	0,3690	0,0380
14	13	0,3645	0,0343
15	13	0,3655	0,0344
16	13	0,4355	0,0428
17	13	0,3080	0,0280
18	13	0,3520	0,0329
19	23	0,5450	0,0326
20	27	0,5970	0,0315
Температура процесса T = 1023 К			
21	1,5	0,0890	0,0621
22	1,75	0,1335	0,0817
23	6	0,3765	0,0773
24	6	0,3715	0,0760
25	15	0,4645	0,0400
26	20	0,9545	0,913
27	20	0,8935	0,0807
Температура процесса T = 1043 К			
28	6	0,3465	0,0698
29	6	0,4080	0,0854
30	13	0,7535	0,0930
31	13	0,8195	0,1070
32	13	0,7235	0,0872
33	16	0,8770	0,0976
34	20	0,9605	0,0924

Продолжение приложения А

Продолжение таблицы А.4

Температура процесса T = 1073 К			
35	0,8	0,1185	0,1570
36	3	0,3100	0,1220
37	6	0,5835	0,1373
38	6	0,5715	0,1333
39	13	0,8520	0,1142
40	16	0,9620	0,1158
Температура процесса T = 1123 К			
41	0,8	0,2140	0,2990
42	3	0,0338	0,1600
43	5	0,6475	0,1870
44	7	0,9010	0,2342
45	8	0,8630	0,1900
46	10	0,9335	0,1750

Таблица А.5 – Результаты пассивного эксперимента по исследованию кинетики сублимации ТФЦ и ТФГ

№ п/п	Температура, T, К	Время сублимации, τ, мин	Степень сублимации, α, доли	Относительная скорость сублимации, W, мин $^{-1}$.	Кажущаяся энергия активации, E_a, кДж/моль
ТФЦ с содержанием гафния 0,03 % мас.					
1	873	26	0,0930	0,0375	
2	873	26	0,0940	0,0179	
3	913	20	0,5705	0,0399	
4	973	20	0,5589	0,0388	106±8
5	1073	6	0,6051	0,1446	
6	1073	6	0,6281	0,1526	
7	1123	5	0,6579	0,1961	
8	1123	5	0,6349	0,1860	60±14
ТФГ с содержанием циркония 0,01 % мас.					
9	873	26	0,0236	0,0009	
10	873	26	0,0210	0,0008	
11	873	20	0,2025	0,0113	182±9
12	973	20	0,1827	0,0100	
13	1073	6	0,3495	0,0706	
14	1073	6	0,3218	0,0639	
15	1123	5	0,3930	0,0978	64±14
16	1123	5	0,3803	0,0939	

Продолжение приложения А

Таблица А.6 – Факторное пространство при исследовании сублимации ТФЦ в присутствии дифторида никеля

Наименование	Факторы		
	температура сублимации, К	время сублимации, мин	степень разбавления, доли
	$x_1 = T_c$	$x_2 = \tau$	$x_3 = C_p$
Нулевой уровень (0)	973	13	0,26
Верхний уровень (+1)	1023	20	0,40
Нижний уровень (–1)	923	6	0,11
Уровень +1,68	1043	23	0,50
Уровень –1,68	903	3	0,01

Таблица А.7 – Результаты реализации плана по кинетике сублимации ТФЦ в присутствии дифторида никеля

№ опыта	Температура	Степень разбавления	Время	Степень сублимации, $Y_1 = \alpha$, доли		Относительная скорость сублимации, $Y_2 = W$, мин $^{-1}$	
	x_1'	x_2'	x_3'	y_1	$y_{1\ расч.}$	$y_2 \cdot 10^{-3}$	$y_2 \cdot 10^{-3}{}_{расч.}$
1	+1	+1	+1	0,7145	0,7197	44,76	56,75
2	+1	+1	–1	0,4960	0,5189	65,96	57,85
3	+1	–1	+1	0,9240	1,0000	68,70	94,41
4	+1	–1	–1	0,6530	0,6963	96,96	94,41
5	–1	+1	+1	0,5920	0,5779	33,64	40,05
6	–1	+1	–1	0,4410	0,3771	56,57	40,05
7	–1	–1	+1	0,7690	0,7754	49,98	56,42
8	–1	–1	–1	0,4165	0,4490	52,60	56,42
9	+1,68	0	0	0,9105	0,8265	95,51	83,21
10	–1,68	0	0	0,4610	0,4997	34,23	37,27
11	0	+1,68	0	0,5315	0,5784	41,36	48,86
12	0	–1,68	0	0,9855	0,8933	111,00	94,24
13	0	0	+1,68	0,7855	0,7455	43,12	52,21
14	0	0	–1,68	0,3080	0,3027	72,82	52,21
15	0	0	0	0,6235	0,6230	51,77	52,21
16	0	0	0	0,6450	0,6230	54,40	52,21
17	0	0	0	0,6160	0,6230	50,87	52,21
18	0	0	0	0,6250	0,6230	51,95	52,21
19	0	0	0	0,6070	0,6230	49,80	52,21
20	0	0	0	0,6135	0,6230	50,57	52,21

Продолжение приложения А

Таблица А.8 – Результаты исследования сублимации ТФЦ из зернистого слоя

№ опыта	Средняя температура поверхности нагрева, К	Остаточное давление, Па	Продолжительность сублимации, мин	Масса остатка, г	Масса десублимата, г
1	1016	400	40	338,02	91,98
2	1012	310	38	257,45	42,55
3	1007	1070	40	280,77	19,23
4	1052	780	53	180,90	119,10
5	1074	560	60	93,42	206,58
6	1043	430	45	175,48	124,52
7	1018	410	50	192,22	107,78
8	978	490	65	287,71	12,29
9	1127	560	37	109,99	190,01
10	974	440	38	167,20	132,80
11	1146	600	16	199,90	100,00
12	1095	590	22	214,53	85,47
13	1034	430	25	267,21	32,79
14	1062	480	33	212,36	87,64
15	999	350	43	270,94	29,06
16	1107	420	23	189,80	110,20
17	1126	1040	39	123,15	176,85
18	1141	1270	33	115,12	184,88
19	1128	2610	38	144,74	155,26
20	1112	740	24	189,29	110,71
21	1122	1910	33	153,15	146,85
22	1120	1560	26	176,60	123,40
23	1119	670	20	194,94	105,06

Продолжение приложения А

Окончание таблицы А.8

№ опыта	Степень, сублимации, доли	Площадь спёка до сублимации, $см^2$	Площадь остатка после сублимации, $см^2$	Средняя площадь поверхности остатка, $см^2$	Плотность спёка до сублимации, $кг/м^3$
1	0,2139	186	141	164	2380
2	0,1418	140	122	131	2050
3	0,0641	140	131	136	-
4	0,3970	140	103	122	2330
5	0,6886	138	70	104	2320
6	0,4151	138	102	120	2240
7	0,3593	138	109	124	2030
8	0,0410	138	133	136	2170
9	0,6334	140	77	108	2100
10	0,4427	140	95	118	2090
11	0,3337	142	108	125	2070
12	0,3182	140	112	126	2120
13	0,1093	138	126	132	2080
14	0,2921	138	106	122	2350
15	0,0969	140	128	134	2180
16	0,3673	140	103	122	2190
17	0,5895	138	80	109	2230
18	0,6163	140	78	109	2250
19	0,5175	138	87	112	2380
20	0,3690	136	106	121	2160
21	0,4895	144	91	118	2310
22	0,4113	142	102	122	2190
23	0,3502	140	107	124	2150

Продолжение приложения А

Таблица А.9 – Зависимость плотности спёка от его радиуса

№ опыта	Расстояние, l, мм	Плотность, ρ, кг/м^3	№ опыта	Расстояние, l, мм	Плотность, ρ, кг/м^3
1	0,70	1340	5	1,40	1430
	2,35	2560		3,80	2400
	5,35	2450		5,75	2430
	9,38	2680		7,72	2480
	12,32	2720		9,70	2520
	14,30	2820		11,68	2570
	17,28	2770		13,68	2600
	21,18	2800		15,62	2510
	26,15	2730		17,55	2320
				21,55	2330
2	0,87	1480	6	0,68	1170
	2,7	2300		2,37	1930
	4,67	2340		4,43	2440
	6,73	2360		7,42	2410
	8,75	2460		10,37	2540
	10,70	2470		13,34	2420
	12,67	2500		16,33	2290
	14,65	2480		18,27	2310
	16,63	2460		20,20	2250
	18,63	2460		24,20	2240
	20,57	2470			
	22,50	2460			
	26,50	2420			
4	0,97	1410	7	0,62	1360
	2,97	2480		1,78	1880
	5,03	2440		3,15	2320
	8,02	2510		5,02	2300
	11,96	2540		7,05	2330
	15,93	2480		9,00	2330
	18,87	2480		10,97	2320
	21,28	2390		12,95	2300
	24,80	2330		14,93	2290
				16,93	2280
				18,87	2260
				20,80	2200
				24,80	2150

Продолжение приложения А

Продолжение таблицы А.9

8	0,32	1850
	1,50	2490
	3,24	2500
	4,36	2520
	5,74	2510
	7,62	2490
	9,65	2550
	11,60	2590
	13,57	2550
	15,55	2500
	17,53	2580
	19,53	2570
	21,47	2390
	23,40	2370
	27,40	2380
9	0,45	1460
	1,92	1800
	3,94	2100
	5,89	2290
	7,86	2250
	9,84	2220
	11,82	2220
	13,82	2210
	15,76	2180
	17,69	2100
	21,69	2100
10	0,30	1420
	1,12	1750
	1,95	2260
	3,28	2270
	5,30	2400
	11,20	2380
	13,80	2400
	15,18	2370
	17,12	2320
	19,05	2240
	23,05	2210
11	0,40	1920
	1,30	1990
	2,30	2070
	3,32	2140
	4,15	2260
	5,88	2320
	7,55	2400
	9,45	2290
	11,42	2280
	13,40	2260
	15,38	2330
	17,38	2360
	19,32	2370
	21,25	2140
	25,25	2070
12	0,35	1900
	1,20	2020
	2,20	2150
	3,22	2250
	4,05	2340
	5,38	2410
	7,40	2420
	9,35	2390
	11,32	2380
	13,30	2350
	15,28	2290
	17,28	2290
	19,22	2300
	21,15	2140
	25,15	2120

Продолжение приложения А

Продолжение таблицы А.9

№ опыта	Расстояние, l, мм	Плотность, ρ, кг/м^3
13	0,42	1650
	1,38	2020
	2,40	2320
	3,40	2510
	5,25	2540
	6,58	2440
	8,60	2450
	10,55	2450
	12,52	2400
	14,50	2390
	16,48	2360
	18,48	2380
	20,42	2310
	22,35	2270
	26,35	2280
14	0,23	850
	0,95	1540
	1,95	2100
	2,97	2430
	3,80	2660
	5,13	2680
	7,15	2640
	9,10	2650
	11,07	2630
	13,05	2620
	15,03	2620
	17,03	2580
	18,97	2570
	20,90	2520
	24,90	2420
15	0,60	1550
	1,74	2390
	2,76	2400
	3,76	2400
	4,78	2400
	5,61	2410
	6,94	2380
	8,96	2390
	10,91	2370
	12,88	2340
	14,86	2320
	16,84	2300
	18,84	2290
	20,78	2310
	22,71	2220
	26,71	2190
16	0,53	1890
	1,56	2080
	2,58	2180
	3,41	2200
	4,74	2410
	6,76	2430
	8,71	2410
	10,68	2380
	12,66	2340
	14,64	2360
	16,64	2330
	18,58	2390
	20,51	2340
	24,51	2330

Продолжение приложения А

Продолжение таблицы А.9

№ опыта	Расстояние, l, мм	Плотность, ρ, кг/м^3
17	0,36	1950
	1,01	2040
	2,34	2150
	4,36	2240
	6,31	2350
	8,28	2330
	10,26	2320
	12,24	2290
	14,24	2270
	16,18	2270
	18,11	2250
	22,11	2240
18	0,46	1760
	1,21	1860
	2,54	2080
	4,56	2190
	6,51	2480
	8,48	2260
	10,46	2270
	12,44	2290
	14,44	2220
	16,38	2340
	18,31	2220
	22,31	2260
19	0,22	1810
	0,95	2010
	1,95	2140
	2,75	2210
	4,08	2420
	6,10	2400
	8,05	2390
	10,02	2370
	12,00	2530
	13,98	2380
	15,98	2430
	17,92	2380
	19,85	2380
	23,85	2370
20	0,58	1650
	1,66	1860
	2,66	2010
	3,46	2100
	4,90	2280
	6,81	2290
	8,76	2260
	10,73	2240
	12,71	2290
	14,69	2270
	16,69	2200
	18,63	2250
	20,56	2220
	24,56	2190

Продолжение приложения А

Окончание таблицы А.9

№ опыта	Расстояние, l, мм	Плотность, ρ, кг/м^3
21	0,30 1,08 2,08 3,55 5,22 6,23 8,18 10,15 12,13 14,11 16,11 18,05 19,98 23,98	1790 2060 2120 2390 2670 2430 2390 2370 2360 2380 2370 2310 2300 2310
22	0,25 0,98 1,98 2,78 4,11 6,13 8,08 10,05 12,03 14,01 16,01 17,95 19,88 13,88	1730 1990 2090 2150 2260 2450 2360 2300 2320 2280 2190 2240 2220 2190
23	0,60 1,71 2,71 3,51 4,54 5,52 6,86 8,81 10,78 12,76 14,74 16,74 18,68 20,61 24,61	1850 1890 2070 2170 2260 2480 2460 2400 2390 2410 2420 2370 2300 2280 2250
Опыт №1 без сублимации (T = 976 К)	0,52 1,55 2,55 4,70 6,70 8,65 10,62 12,60 14,58 18,52 23,50	2260 2250 2270 2270 2240 2250 2260 2280 2260 2280 2250
Опыт №2 без сублимации (T = 1074 К)	0,48 1,48 3,91 5,66 9,63 13,58 15,56 17,56 19,50 25,46	2350 2320 2340 2330 2340 2350 2360 2320 2360 2340

Продолжение приложения А

Таблица А.10 – Значение констант скоростей процесса сублимации

№ опыта	Константа скорости стадии массопередачи, $\times 10^{-3}$, кг/(м^2·с)	Константа скорости стадии теплопередачи, $\times 10^{-3}$, кг/(м^2·с)
1	1,15	18,6
3	1,10	19,6
4	1,25	18,8
5	1,35	18,6
6	0,86	19,1
7	1,16	17,9

Таблица А.11 – Зависимость степени сублимации ТФЦ в потоке аргона от температуры сублимации, $T_с$, и продолжительности процесса, τ

Время процесса, τ, мин	Масса десублимата, $m_д$, г	Масса остатка, $m_о$, г	Степень десублимации, $\alpha_д$, %	Степень сублимации, $\alpha_с$, %	Аппроксимационное уравнение зависимости $\alpha_с = f(\tau)$ и приведённая погрешность уравнения, δ
$T_с$ = 1023 К					
5	0,046	2,393	1,84	4,28	$\alpha_с = 2{,}7\cdot10^{-4}\cdot\tau^3 - 1{,}05\cdot10^{-2}\cdot\tau^2 + 0{,}868\cdot\tau - 2{,}434$; $\delta = 1{,}79$
10	0,101	2,213	4,04	11,48	
15	0,226	2,060	9,04	17,60	
20	0,292	2,135	11,68	14,60	
30	0,615	1,642	24,60	34,30	
40	0,720	1,657	28,82	33,70	
50	1,496	0,591	59,85	76,36	
$T_с$ = 1073 К					
5	0,033	2,283	1,32	8,68	$\alpha_с = 7{,}2\cdot10^{-4}\cdot\tau^3 - 5{,}89\cdot10^{-2}\cdot\tau^2 + 2{,}805\cdot\tau - 11{,}997$; $\delta = 3{,}48$
10	0,230	1,878	9,20	24,88	
15	0,476	1,443	19,04	42,28	
20	0,832	1,147	33,28	54,12	
30	0,792	0,701	31,68	71,96	
40	1,472	0,458	58,88	81,68	
50	1,600	0,457	64,00	81,72	
$T_с$ = 1113 К					
5	1,215	0,932	48,60	62,72	$\alpha_с = 1{,}5\cdot10^{-4}\cdot\tau^3 - 1{,}365\cdot10^{-2}\cdot\tau^2 + 2{,}14\cdot\tau + 34{,}980$; $\delta = 3{,}89$
10	1,370	0,730	54,80	70,80	
15	1,477	0,748	59,08	70,08	
20	1,750	0,425	70,00	83,00	
30	2,120	0,157	84,80	93,72	
40	1,927	0,108	77,08	95,68	
50	2,235	0,050	89,40	98,00	

Продолжение приложения А

Окончание таблицы А.11

T_c = 1143 К					
5	0,955	0,904	38,20	63,84	$\alpha_c = 2{,}6\cdot10^{-4}\cdot\tau^3 - 1{,}26\cdot10^{-2}\cdot\tau^2 + 1{,}058\cdot\tau + 33{,}159$; $\delta = 4{,}31$
10	1,736	0,960	69,44	61,60	
15	1,407	0,773	56,28	69,08	
20	1,660	0,398	66,40	84,08	
30	1,989	0,069	79,56	97,24	
40	1,887	0,507	75,48	79,72	
50	1,882	0,060	82,35	98,03	
T_c = 1181 К					
5	1,220	0,762	48,80	69,52	$\alpha_c = 6{,}2\cdot10^{-4}\cdot\tau^3 - 9{,}05\cdot10^{-2}\cdot\tau^2 + 3{,}526\cdot\tau + 24{,}821$; $\delta = 10{,}19$
10	1,390	0,651	55,60	73,96	
15	1,361	0,469	54,44	81,24	
20	1,940	0,188	77,60	92,48	
30	1,564	0,149	62,56	94,04	
40	1,721	0,378	68,84	84,88	
50	1,343	0,500	53,72	80,00	

Таблица А.12 – Зависимость скорости сублимации ТФЦ в потоке аргона от температуры и продолжительности процесса

Время процесса, τ, мин	Температура сублимации, T_c, К					Примечание
	1023	1073	1113	1143	1181	
	Скорость сублимации, W, кг/(м^2·час)					
5	0,6659	1,3505	9,7588	9,9331	10,8168	Скорость аргона в реторте V = 1,31 мм/с (1,2 л/час)
10	0,8931	1,9356	5,5080	4,7923	5,7538	
15	0,9128	2,1928	3,6346	3,5828	4,2135	
20	0,3786	2,1052	3,2286	3,2706	3,5973	
30	0,8899	1,8661	2,4304	2,5217	2,4387	
40	0,6558	1,5886	1,8609	1,5505	1,6508	
50	1,1881	1,2715	1,5248	1,5186	1,2447	

Продолжение приложения А

Таблица А.13 – Зависимость константы скорости стадии массопередачи, K_D, и константы скорости стадии теплопередачи, K'_T, от скорости сублимации

Температура сублимации, $T_с$, К	Константа скорости, $\times 10^4$, кг/(м^2·с)	Скорость сублимации, W, кг/(м^2·час)						
1023	-	0,6659	0,8931	0,9128	0,3786	0,8899	0,6558	1,1881
	K_D	2,129	3,086	3,275	1,856	3,436	2,388	7,179
	K'_T	16,266	16,266	16,266	16,266	16,266	16,266	16,266
1073	-	1,3505	1,9356	2,1928	2,1052	1,8661	1,5886	1,2715
	K_D	4,907	8,293	11,636	12,469	12,590	11,313	8,069
	K'_T	18,744	18,744	18,744	18,744	18,744	18,744	18,744
1113	-	9,7588	5,5080	3,6346	3,2286	2,4304	1,8609	1,5248
	K_D	-	-	-	49,075	35,501	21,525	17,443
	K'_T	20,899	20,899	20,899	20,899	20,899	20,899	20,899
1143	-	9,9331	4,7923	3,5828	3,2706	2,5217	1,5505	1,5186
	K_D	-	89,214	38,091	44,860	46,611	9,572	16,441
	K'_T	22,619	22,619	22,619	22,619	22,619	22,619	22,619
1181	-	10,8168	5,7538	4,2135	3,5973	2,4387	1,6508	1,2447
	K_D	-	87,818	75,749	79,414	28,433	10,969	6,905
	K'_T	24,934	24,934	24,934	24,934	24,934	24,934	24,934

Таблица А.14 – Зависимость скорости сублимации ТФЦ от скорости аргона в сублиматоре

Скорость газа, U, $\times 10^3$, м/с	Масса десублимата, $m_д$, г	Масса остатка, $m_о$, г	Степень десублимации, $\alpha_д$, %	Степень сублимации, $\alpha_с$, %	Аппроксимационное уравнение зависимости $\alpha_с = f(\tau)$ и приведённая погрешность уравнения, δ
$T_с$ = 1073 К					
1,31	0,832	1,147	33,30	54,10	$\alpha_с = 6{,}3\cdot10^{-3}\cdot U^3 +$ $+ 1{,}04\cdot U^2 - 55{,}04\cdot U +$ $+ 994{,}29$; $\delta = 8{,}5\cdot10^{-4}$
3,00	1,017	1,070	40,68	57,20	
4,37	1,237	1,987	49,50	60,50	
6,18	1,285	1,900	51,40	64,00	
11,10	1,342	1,835	53,70	66,60	
12,97	1,357	0,742	54,30	70,40	
$T_с$ = 1113 К					
4,37	0,550	0,640	22,00	74,70	$\alpha_с = 4{,}9\cdot10^{-3}\cdot U^3 -$ $- 0{,}80\cdot U^2 + 42{,}40\cdot U -$ $634{,}82$; $\delta = 3{,}8\cdot10^{-4}$
6,18	1,590	0,490	63,60	80,40	
11,10	1,758	0,428	70,32	82,88	
12,97	2,226	0,120	89,20	59,20	

Продолжение приложения А

Таблица А.15 – Зависимость констант скорости стадий массо- и теплопередачи от скорости инертного газа (аргона) в сублиматоре

Скорость газа, U, $\times 10^3$, м/с	Степень сублимации, α_c, %	Константа скорости массопередачи, $K_D \times 10^3$, кг/(м^2·с)	Константа скорости теплопередачи, $K'_T \times 10^3$, кг/(м^2·с)
T_c = 1073 К			
1,31	54,10	1,2458	1,8745
3,00	57,20	1,4173	1,8745
4,37	60,50	1,6332	1,8745
6,18	64,00	1,9124	1,8745
11,10	66,60	2,1652	1,8745
12,97	70,40	2,6349	1,8745
T_c = 1113 К			
4,37	74,70	2,8506	2,0899
6,18	80,40	4,0292	2,0899
11,10	82,88	4,8598	2,0899

Продолжение приложения А

Таблица А.16 – Влияние продолжительности процесса на степени сублимации и десублимации ТФЦ

Временны́е параметры процесса	Параметры	Результаты экспериментов				
		значения				средние значения
τ = 3 мин. n = 33,3 об/с $\Delta\tau$ = 5,4 с	m_0, г	5,15	1,82	1,85	1,28	-
	$\alpha_с$, %	89,70	96,36	96,30	97,44	94,95
	$m_д$, г	39,52	43,13	37,82	40,78	-
	$\alpha_д$, %	79,44	86,26	75,64	81,56	80,73
τ = 5 мин. n = 20 об/с $\Delta\tau$ =15 с	m_0, г	8,76	6,41	13,92	7,52	-
	$\alpha_с$, %	82,48	87,19	72,16	84,96	81,69
	$m_д$, г	41,04	38,23	35,70	41,19	-
	$\alpha_д$, %	82,08	76,46	71,40	82,39	78,08
τ = 10 мин. n = 10 об/мин $\Delta\tau$ = 60 с	m_0, г	3,06	4,73	4,56	4,51	-
	$\alpha_с$, %	93,88	90,54	90,88	90,98	91,75
	$m_д$, г	44,24	43,10	43,22	40,85	-
	$\alpha_д$, %	88,48	86,20	86,44	81,70	85,70
τ = 15 мин. n = 6,6 об/мин $\Delta\tau$ = 136 с	m_0, г	5,95	7,19	6,66	7,09	-
	$\alpha_с$, %	88,10	85,62	86,68	85,82	86,55
	$m_д$, г	42,24	40,09	42,34	41,36	-
	$\alpha_д$, %	84,48	80,18	84,76	82,72	83,04
τ = 20 мин. n = 5 об/мин $\Delta\tau$ = 240 с	m_0, г	9,77	10,71	5,90	12,14	-
	$\alpha_с$, %	80,46	78,58	88,20	60,69	76,98
	$m_д$, г	30,69	38,05	44,45	29,40	-
	$\alpha_д$, %	61,38	76,10	88,90	58,80	71,29

Примечание. В таблице А.16 использованы следующие обозначения параметров:

τ – продолжительность сублимации;

n – скорость вращения шнека;

$\Delta\tau$ – продолжительность одного перемешивания ТФЦ;

m_0 – масса несублимированного остатка;

$\alpha_с$ – степень сублимации ТФЦ;

$m_д$ – масса десублимата;

$\alpha_д$ – степень десублимации ТФЦ.

Продолжение приложения А

Таблица А.17 – Влияние скорости вращения шнека на степени сублимации и десублимации ТФЦ

Устанавливаемые параметры процесса	Параметры	Результаты экспериментов					
		значение					средние значения
N = 50 об. n = 5 об/мин $\Delta\tau$ = 12 с	m_0, г	9,05	8,68	11,41	9,75	7,05	-
	$\alpha_с$, %	80,10	82,64	77,18	80,50	85,00	81,08
	$m_д$, г	39,76	38,73	38,06	39,33	42,05	-
	$\alpha_д$, %	79,52	77,46	76,12	78,66	84,10	79,18
N = 100 об. n = 10 об/мин $\Delta\tau$ = 6 с	m_0, г	4,56	3,95	1,15	5,20	3,10	-
	$\alpha_с$, %	90,88	92,10	97,70	89,60	93,60	92,82
	$m_д$, г	44,80	42,96	44,28	43,93	45,00	-
	$\alpha_д$, %	89,60	85,92	88,56	87,86	90,00	88,39
N = 150 об. n = 15 об/мин $\Delta\tau$ = 4 с	m_0, г	8,22	6,40	7,60	-	-	-
	$\alpha_с$, %	83,56	87,20	84,80	-	-	85,19
	$m_д$, г	38,72	43,10	-	-	-	-
	$\alpha_д$, %	77,44	86,20	80,60	-	-	81,41
N = 200 об. n = 20 об/мин $\Delta\tau$ = 3 с	m_0, г	15,89	14,31	12,34	14,80	-	-
	$\alpha_с$, %	68,22	71,38	75,32	70,40	-	71,33
	$m_д$, г	33,50	33,69	37,49	33,31	-	-
	$\alpha_д$, %	67,00	67,38	74,98	66,62	-	68,99
N = 330 об. n = 33 об/мин $\Delta\tau$ = 1,8 с	m_0, г	0,74	0,66	0,37	0,30	-	-
	$\alpha_с$, %	98,52	98,68	99,26	99,40	-	98,97
	$m_д$, г	47,40	45,75	48,90	46,85	-	-
	$\alpha_д$, %	94,80	91,50	97,80	93,70	-	94,45

Примечание. В таблице А.17 использованы следующие обозначения параметров:

N – общее число оборотов шнека;

Остальные параметры указаны в примечании к таблице А.16.

Продолжение приложения А

Таблица А.18 – Влияние скорости (расхода) инертного газа на степени сублимации и десублимации ТФЦ

Скорость и расход газа	Параметры	Результаты экспериментов					
		значение					средние значения
U = 0,046 м/с V = 0,09 л/с	m_0, г	3,06	4,73	4,16	4,51	-	-
	$\alpha_с$, %	90,88	90,54	91,68	89,98	-	90,77
	$m_д$, г	44,24	43,10	44,38	41,85	-	-
	$\alpha_д$, %	88,48	86,20	88,76	83,70	-	86,79
U = 0,061 м/с V = 0,12 л/с	m_0, г	2,69	2,50	3,80	6,26	-	-
	$\alpha_с$, %	94,62	95,00	92,40	87,48	-	92,37
	$m_д$, г	44,79	44,05	44,44	42,43	-	-
	$\alpha_д$, %	89,58	88,10	88,88	84,86	-	87,82
U = 0,076 м/с V = 0,15 л/с	m_0, г	3,95	3,95	2,15	5,20	3,10	-
	$\alpha_с$, %	92,88	92,88	95,70	89,60	93,80	92,82
	$m_д$, г	44,80	44,80	43,28	43,93	43,00	-
	$\alpha_д$, %	89,60	89,60	86,56	87,86	86,00	88,39
U = 0,092 м/с V = 0,18 л/с	m_0, г	2,04	2,04	2,41	-	-	-
	$\alpha_с$, %	95,92	95,92	95,18	-	-	94,97
	$m_д$, г	46,44	46,44	39,81	-	-	-
	$\alpha_д$, %	92,99	92,88	79,62	-	-	87,11
U = 0,107 м/с V = 0,21 л/с	m_0, г	1,78	2,38	2,00	-	-	-
	$\alpha_с$, %	96,27	95,24	96,00	-	-	95,84
	$m_д$, г	41,13	45,15	41,18	-	-	-
	$\alpha_д$, %	82,26	90,30	82,36	-	-	85,31

Примечание. В таблице А.18 использованы следующие обозначения параметров:

U – скорость инертного газа в аппарате;

V – расход инертного газа.

Остальные параметры указаны в примечании к таблице А.16.

Продолжение приложения А

Таблица А.19 – Влияние степени заполнения сублиматора на степени сублимации и десублимации ТФЦ

Степень заполнения реактора и масса ТФЦ	Параметры	Результаты экспериментов					
		значение					средние значения
	m_0, г	4,56	3,95	1,15	5,20	3,10	-
γ = 11,91 %	$\alpha_с$, %	90,88	92,10	97,70	89,60	93,80	92,82
m = 16,6 г	$m_д$, г	9,75	10,11	9,82	10,29	10,22	-
	$\alpha_д$, %	58,75	60,92	59,17	62,04	61,58	60,49
	m_0, г	3,10	2,90	2,04	1,10	-	-
γ = 21,53 %	$\alpha_с$, %	89,67	90,33	86,40	92,67	-	89,77
m = 30,0 г	$m_д$, г	21,01	20,37	21,43	20,67	-	-
	$\alpha_д$, %	70,05	67,93	71,45	68,90	-	69,68
	m_0, г	4,70	9,80	4,50	8,90	-	-
γ = 35,88 %	$\alpha_с$, %	90,60	80,40	91,10	82,20	-	86,07
m = 50,0 г	$m_д$, г	40,25	37,99	38,43	38,50	-	-
	$\alpha_д$, %	80,50	75,98	76,86	77,00	-	77,59
	m_0, г	8,10	14,30	16,60	8,94	8,34	-
γ = 50,24 %	$\alpha_с$, %	88,43	79,57	76,29	87,22	87,53	83,81
m = 70,0 г	$m_д$, г	56,54	55,09	51,30	52,79	51,70	-
	$\alpha_д$, %	80,78	78,71	73,29	75,42	73,86	76,42
	m_0, г	17,02	16,40	11,90	12,10	12,60	-
γ = 61,00 %	$\alpha_с$, %	79,97	81,87	86,00	85,76	85,17	83,52
m = 85,0 г	$m_д$, г	56,54	60,60	68,80	65,48	60,16	-
	$\alpha_д$, %	66,52	71,29	80,94	77,03	70,77	73,31
	m_0, г	16,39	18,21	17,94	16,72	17,08	-
γ = 64,59 %	$\alpha_с$, %	81,78	79,76	80,08	81,42	81,02	80,81
m = 90,0 г	$m_д$, г	63,19	67,10	61,45	62,96	65,28	-
	$\alpha_д$, %	70,22	74,56	68,28	69,96	72,53	71,11
	m_0, г	28,62	15,73	19,07	14,76	15,10	-
γ = 71,76 %	$\alpha_с$, %	71,38	84,27	80,93	85,24	84,90	81,34
m = 100,0 г	$m_д$, г	70,28	66,95	67,73	72,15	68,51	-
	$\alpha_д$, %	70,28	66,95	67,73	72,15	68,51	69,12

Примечание. В таблице А.19 использованы следующие обозначения параметров:

γ – степень заполнения сублиматора;

m – масса исходного ТФЦ.

Остальные параметры указаны в примечании к таблице А.16.

Окончание приложения А

Таблица А.20 – Влияние скорости вращения шнека на степени сублимации и десублимации ТФЦ

Размер частиц и удельная поверхность ТФЦ	Параметры	Результаты экспериментов			
		значение			средние значения
	m_0, г	0,41	0,78	0,95	-
δ = 0,315 мм	$\alpha_с$, %	99,18	99,44	98,10	98,57
$S_{уд}$ = 51,48 м^2/кг	$m_д$, г	37,07	36,09	40,22	-
	$\alpha_д$, %	74,14	72,18	80,44	75,59
	m_0, г	4,44	4,16	4,23	-
δ = 0,630 мм	$\alpha_с$, %	91,12	91,68	91,54	91,33
$S_{уд}$ = 25,92 м^2/кг	$m_д$, г	42,57	42,19	41,52	-
	$\alpha_д$, %	85,14	84,38	83,04	84,18
	m_0, г	5,08	6,06	4,94	-
δ = 1,0 мм	$\alpha_с$, %	89,84	87,88	90,10	89,27
$S_{уд}$ = 16,33 м^2/кг	$m_д$, г	44,40	40,80	42,15	-
	$\alpha_д$, %	88,80	81,60	84,30	84,90
	m_0, г	7,59	7,88	6,15	-
δ = 1,6 мм	$\alpha_с$, %	84,82	84,24	87,70	85,59
$S_{уд}$ = 10,16 м^2/кг	$m_д$, г	41,93	42,00	41,58	-
	$\alpha_д$, %	83,86	84,00	83,16	83,63
	m_0, г	9,50	7,50	8,50	-
δ = 2,0 мм	$\alpha_с$, %	81,00	85,00	83,00	83,00
$S_{уд}$ = 8,16 м^2/кг	$m_д$, г	39,46	41,30	40,20	-
	$\alpha_д$, %	78,92	82,60	80,40	80,64

Примечание. В таблице А.20 использованы следующие обозначения параметров:

δ – размер частиц ТФЦ;

$S_{уд}$ – удельная поверхность частиц ТФЦ.

Остальные параметры указаны в примечании к таблице А.16.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

К разделу 2 – Десублимация тетрафторидов циркония и гафния

Таблица Б.1 – Зависимости степеней сублимации и образования аэрозолей от температуры десублиматора при различной температуре сублимации в разреженной атмосфере

Температура сублимации, $T_с$, К	Температура десублиматора, $T_с$, К	Степень сублимации, $\alpha_с$, %	Степень образования аэрозолей, $\alpha_а$, %
1123	523	93,5	9,25
	573	94,5	9,50
	623	91,5	6,13
	673	93,2	13,17
	723	98,0	7,00
	763	98,5	6,50
	773	96,5	8,50
	803	96,0	7,00
	813	96,0	10,50
	823	94,0	6,00
1173	543	97,5	4,50
	673	96,5	8,50
	723	96,0	7,80
	773	96,0	6,50
	823	94,5	1,50
	873	97,0	3,50
1223	623	99,5	4,00
	723	97,5	4,30
	773	98,5	4,40
	823	97,0	4,00
	873	95,0	3,00
	923	96,0	4,00
	973	97,5	5,50
	1023	99,0	5,00
	1073	99,0	5,00

Продолжение приложения Б

Таблица Б.2 – Зависимости степеней сублимации и образования аэрозолей от давления в сублиматоре при различной температуре десублиматора

Температура десублиматора, $T_с$, К	Масса десублимата, $m_д$, г	Масса остатка, m_0, г	Степень сублимации, $\alpha_с$, %	Степень образования аэрозолей, $\alpha_а$, %
давление, P, менее 13,15 Па (1 мм рт. ст.)				
623	19,1	0,1	99,5	4,0
723	18,7	0,5	97,5	4,3
773	18,8	0,3	98,5	4,4
823	18,6	0,6	97,0	4,0
873	18,4	1,0	95,0	3,0
923	18,4	0,8	96,0	4,0
973	18,4	0,5	97,5	5,5
1023	18,8	0,2	99,0	5,0
1073	19,9	0,1	99,5	5,0
давление, P, $1{,}315 \cdot 10^4$ Па (100 мм рт. ст.)				
573	19,2	0,10	99,5	3,5
623	19,4	0,10	99,5	2,8
673	19,4	0,10	99,5	2,5
723	18,7	0,15	99,3	5,8
773	18,8	0,05	99,7	5,8
823	19,3	0,10	99,5	3,0
873	18,8	0,20	99,0	5,0
923	19,1	0,50	97,5	2,0
973	18,5	0,20	99,0	6,5
1023	18,7	0,50	97,5	3,9
1073	17,3	0,50	97,5	1,1
давление, P, $2{,}630 \cdot 10^4$ Па (200 мм рт. ст.)				
573	19,0	0,10	99,5	4,5
673	18,80	0,10	99,5	5,75
773	18,7	0,06	99,7	6,20
873	18,8	0,05	99,8	5,75
973	18,3	0,20	99,0	7,50
1073	18,8	0,05	99,8	5,75
давление, P, $8{,}285 \cdot 10^4$ Па (630 мм рт. ст.)				
573	16,3	0,60	97,1	3,5
623	14,4	1,40	93,0	6,3
673	17,5	0,50	97,5	10,1
773	17,3	0,50	97,5	10,8
823	16,8	1,20	94,0	10,0
873	17,0	0,15	99,3	14,5
923	17,5	0,30	98,5	11,0
973	17,8	0,25	98,8	9,5
1023	19,2	0,30	98,5	2,5
1073	17,6	0,10	99,5	11,7

Продолжение приложения Б

Окончание таблицы Б.2

Температура десублиматора, $T_с$, К	Масса десублимата, $m_д$, г	Масса остатка, m_0, г	Степень сублимации, $\alpha_с$, %	Степень образования аэрозолей, $\alpha_а$, %
давление, P, $9{,}665 \cdot 10^4$ Па (735 мм рт. ст.)				
573	18,6	0,1	99,5	6,75
773	18,2	0,1	99,5	8,50
873	17,8	0,1	99,5	10,50
973	18,8	0,1	99,5	5,50
1073	19,1	0,1	99,5	4,00
давление, P, $1 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст.)				
573	18,5	0,1	99,5	7,0
673	19,5	0,3	98,5	7,5
773	19,0	0,1	99,5	4,5
873	19,2	0,1	99,5	3,5
973	17,4	0,1	99,5	12,5
1073	18,6	0,1	99,5	6,5

Таблица Б.3 – Зависимость степени десублимации от продолжительности процесса объёмной десублимации

Продолжительность процесса, τ, мин	Масса десублимата, $m_д$, г	Масса остатка, m_0, г	Теоретическая степень десублимации, $\alpha_д^т$, %	Фактическая степень десублимации, $\alpha_д^ф$, %
10	11,12	11,76	60,80	36,70
15	19,00	9,05	69,83	63,00
20	7,72	12,00	60,00	27,73
30	19,10	7,27	75,77	64,00
40	22,35	7,00	76,67	74,15
50	16,32	7,67	74,50	54,40
60	14,95	7,40	75,30	50,00

Примечание. Теоретическая степень десублимации определялась по формуле $\alpha_д^т = [(m - m_0)/ m] \cdot 100\%$; фактическая степень десублимации определялась по формуле $\alpha_д^ф = [(m - m_д)/ m] \cdot 100\%$, где m – масса исходного ТФЦ.

Продолжение приложения Б

Таблица Б.4 – Зависимость эквивалентного диаметра частиц десублимата от продолжительности процесса объёмной десублимации

Продолжительность процесса, τ, мин	Процентный состав фракций для следующих диаметров частиц, мм								Эквивалентный диаметр, $d_э$, мм
	1,10	0,82	0,52	0,36	0,26	0,18	0,13	0,10	
10	20,23	14,84	19,51	8,90	13,67	3,69	5,79	11.96	0,32
15	37,47	10,11	15,89	6,42	8,00	-	2,84	11,58	0,24
20	17,11	12,95	19,34	7,64	16,45	4,79	6,48	15,29	0,31
30	44,35	15,70	15,03	4,66	8,33	-	5,60	6,02	0,24
40	36,20	17,70	14,21	8,67	10,54	5,13	3,95	3,95	0,29
50	34,38	15,75	16,97	5,76	8,82	3,13	3,49	10,72	0,29
60	25,42	18,33	17,57	6,22	9,49	3,80	4,01	11,44	0,25
90	47,92	16,61	13,34	4,39	7,26	2,06	2,82	5,51	0,25

Таблица Б.5 – Зависимость степени десублимации от температуры десублиматора

Температура десублиматора, $T_д$, К	Масса десублимата, $m_д$, г	Масса остатка, m_0, г	Теоретическая степень десублимации, $\alpha_д^т$, %	Фактическая степень десублимации, $\alpha_д^ф$, %
1183	22,35	7,00	76,67	74,15
1203	16,50	0,60	98,00	59,70
1223	12,82	7,40	75,33	42,73
1243	14,82	9,75	67,50	

Таблица Б.6 – Зависимость эквивалентного диаметра частиц десублимата от температуры десублиматора

Температура десублиматора, $T_д$, К	Процентный состав фракций для следующих диаметров частиц, мм								Эквивалентный диаметр, $d_э$, мм
	1,10	0,82	0,52	0,36	0,26	0,18	0,13	0,10	
1183	36,90	17,70	14,21	8,67	10,54	5,13	3,95	3,95	0,29
1203	48,98	17,92	11,44	6,76	6,38	2,80	2,80	2,39	0,26
1223	52,14	15,02	14.12	4,14	6,02	1,69	2,63	3,39	0,24
1243	61,32	14,63	9,85	3,79	5,09	1,69	1,46	2,18	0,21

Окончание приложения Б

Таблица Б.7 – Зависимость степени десублимации от скорости (расхода) газа

Скорость (расход) газа, м/с (л/час)	Масса десублимата, $m_д$, г	Масса остатка, m_0, г	Теоретическая степень десублимации, $\alpha_д^т$, %	Фактическая степень десублимации, $\alpha_д^ф$, %
0,106 (0,75)	22,35	7,00	76,67	74,15
0,212 (1,50)	21,55	2,55	64,33	71,80
0,318(2,25)	8,85	20,75	35,50	29,50
0,424 (3,00)	11,50	10,75	64,16	38,33
0,594 (4,20)	8,90	9,87	67,10	27,63
0,722 (5,10)	13,10	11,69	61,00	43,67

Таблица Б.8 – Зависимость эквивалентного диаметра частиц десублимата от скорости (расхода) газа

Скорость (расход) газа, м/с (л/час)	Процентный состав фракций для следующих диаметров частиц, мм								Эквивалентный диаметр, $d_э$, мм
	1,10	0,82	0,52	0,36	0,26	0,18	0,13	0,10	
0,106 (0,75)	36,20	17,70	14,21	8,67	10,54	5,13	3,95	3,95	0,29
0,212 (1,50)	37,03	18,52	17,65	7,49	9,26	2,65	3,70	3,70	0,32
0,318 (2,25)	40,29	15,00	17,05	6,62	8,53	3,50	2,24	5,29	0,33
0,424 (3,00)	37,27	21,79	19,81	8,01	9,90	3,31	3,31	3,48	0,35
0,594 (4,20)	37,90	20,72	20,03	9,31	8,85	2,20	1,59	1,80	0,37
0,722 (5,10)	37,30	21,20	20,12	9,53	7,36	1,70	1,32	1,27	0,40

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

Зависимость критерия Лященко от критерия Архимеда

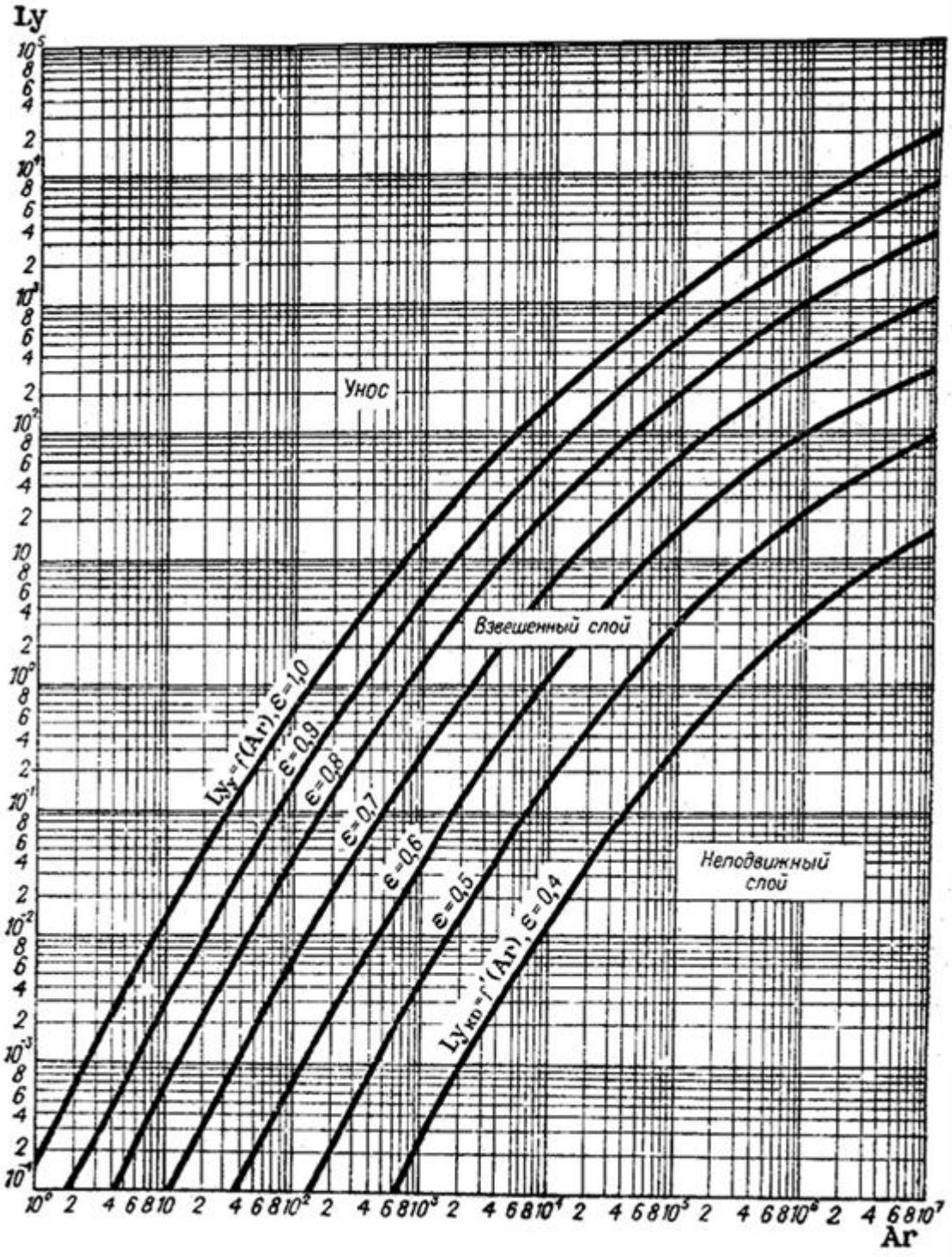


Рисунок В.1 – Зависимость критерия Лященко, *Ly*, от критерия Архимеда, *Ar* [93]

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(обязательное)

К разделу 3 – Очистка тетрафторидов циркония и гафния от примесей

Таблица Г.1 – Зависимость концентрации примесей в десублимате от содержания стружки в исходной шихте (время сублимации 30 мин.)

Содержание стружки, % мас.	Степень сублимации, %	Концентрация примеси, % мас.					
		Al	Cr	Ni	Fe	Si	O
0	22,05	0,021	0,007	-	0,005	-	0,120
2,5	23,23	0,010	0,007	0,007	0,004	-	0,100
5,0	26,94	0,009	0,006	0,004	0,004	0,009	-
7,5	36,59	0,004	0,005	0,004	0,004	0.007	0,069
10,0	38,12	0,004	-	0,003	0,004	0,007	-
15,0	35,19	0,003	0,005	0,003	0,004	0,006	0,062
20,0	36,88	0,003	-	-	0,004	0,004	-
30,0	39,64	0,003	0,004	0,002	0,002	-	-
Максимальное относительное снижение концентрации, %		86	43	>72	60	>56	48

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

(обязательное)

К разделу 4 – Разделение тетрафторидов циркония и гафния

Таблица Д.1 – Коэффициенты уравнения (4.35), вычисленные по данным работ [154, 155, 157-159]

Система	Интервал концентрации тетрафторида, мол. доли	a_0	a_1	b
KF-ZrF_4	0,25-0,34 >0,34	57,4 36,6	272 147	4,59 3,56
KF-HfF_4	<0,346 0,346-0,526 >0,526	145,0 46,7 27,3	242 161 210	0 3,32 4,99

Таблица Д.2 – Зависимость коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния от содержания KF в расплаве при различных температурах

Концентрация фторида калия в расплаве, мол. доли	Коэффициент разделения при температуре, К			
	873	973	1073	1173
0	5,50	5,06	4,73	4,47
0,05	5,63	5,17	4,79	3,97
0,10	5,77	5,29	4,85	3,88
0,15	5,93	5,43	4,92	4,07
0,20	6,12	5,60	4,78	4,13
0,25	6,35	5,79	4,64	4,00
0,30	6,62	4,81	4,00	3,44
0,35	5,67	3,65	3,03	2,60
0,40	4,43	2,66	2,22	1,90
0,45	2,66	2,14	1,79	1,54
0,50	2,17	1,76	1,48	1,29
0,55	1,86	1,51	1,28	1,11
0,60	1,69	1,36	1,14	0,99
0,625	1,84	1,47	1,22	1,05
0,650	2,23	1,74	1,42	1,20
0,667	2,26	1,73	1,39	1,16

Продолжение приложения Д

Таблица Д.3 – Зависимость коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния от продолжительности сплавления

№ опыта	Продолжительность сплавления. ч	Концентрация гафния в расплаве, % мас.	Концентрация гафния в десублимате, % мас.	Коэффициент разделения, K_P
1	0,17	0,97	0,22	4,4
2	1	0,98	0,25	3,9
3	2	0,97	0,27	3,6
4	3	0.97	0,30	3,2
5	4	0,87	0,27	3,2
6	5	0,95	0,30	3,2

Таблица Д.4 – Зависимость коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния от скорости испарения

Давление аргона, кПа	Продолжительность испарения. с	Масса десублимата, г	Скорость испарения, г/(м^2·с)	Концентрация гафния в остатке, % мас	Концентрация гафния в десублимате, % мас.	Коэффициент разделения, K_P
19,60	28800	2,38	0,103	1,05	0,25	4,2
13,46	18000	2,65	0,183	1,00	0,25	4,0
4,20	7800	2,93	0,467	0,95	0,22	4,3
2,67	6000	3,11	0,644	1,05	0,25	4,2
1,92	4800	3,46	0,895	0,88	0,22	4,0
1,32	2400	2,89	1,50	0,98	0,23	4,3
0,97	1200	3,45	3,57	0,92	0,22	4,2
0,90	960	3,31	4,28	0,80	0,20	4,0
0,82	600	2,60	5,38	0,80	0,20	4,0
0,68	600	4,01	8,30	0,76	0,22	3,5
0,66	960	7,02	9,08	1,05	0,32	3,3
0,62	600	5,50	11,4	1,05	0,37	2,8
0,58	240	2,98	15,4	0,80	0,31	2,6
0,575	150	2,26	18,7	0,80	0,30	2,7
0,58	120	3,90	40,4	1,02	0,44	2,3
0,59	120	5,01	51,9	0,47	0,21	2,2
0,585	30	1,54	63,8	0,47	0,23	2,0
0,58	60	3,79	78,5	0,47	0,23	2,0

Продолжение приложения Д

Таблица Д.5 – Зависимость коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния от амплитудного ускорения мешалки

Амплитуда колебаний мешалки, мм	Круговая частота колебаний мешалки, рад/с	Амплитудное ускорение, мм/с^2	Скорость испарения, г/(м^2·с)	Концентрация гафния в расплаве, % мас.	Концентрация гафния в десублимате, % мас.	Коэффициент разделения, K_P
0	0	0	1,50	0,98	0,23	4,3
2,00	0,903	1,63	1,58	1,00	0,24	4,2
2,00	1,096	2,40	1,72	1,03	0,25	4,1
2,00	1,203	2,90	1,67	0,95	0,22	4,3
1,75	1,811	5,74	1,69	0,95	0,24	4,0
2,00	1,902	7,23	1,59	0,95	0,23	4,1
2,25	2,307	12,0	1,64	0,97	0,23	4,2
2,25	3,605	29,2	1,60	0,95	0,23	4,1
2,25	7,588	130	1,62	0,95	0,22	4,3

Таблица Д.6 – Композиционный ортогональный план и результаты его реализации по зависимости коэффициента разделения в системе $KF\text{-}ZrF_4\text{-}HfF_4$ от температуры и мольной концентрации фторида калия

Факторы	$X_1 = x_p$	$X_2 = 1/T$	Концентрация гафния, % мас.		Коэффициент разделения, K_P	$Y = \lg K_P$
Нулевой уровень	0,375	$9{,}591\cdot10^{-4}$	в расплаве	в десублимате		
Интервал варьирования	0,275	$6{,}86\cdot10^{-5}$				
№ опыта	План					
	X'_1	X'_2				
1	–1	+1	0,983	0,309	3,18	0,502
2	–1	–1	1,00	0,367	2,73	0,436
3	+1	+1	0,870	0,208	4,18	0,621
4	+1	–1	1,00	0,273	3,68	0,566
5	–1	0	0,833	0,277	3,01	0,478
6	+1	0	1,00	0,253	3,95	0,597
7	0	+1	1,05	0,220	4,77	0,678
8	0	–1	1,00	0,253	3,95	0,597
9	0	0	0,983	0,229	4,30	0,634

Продолжение приложения Д

Таблица Д.7 – Результат определения дисперсии воспроизводимости коэффициента разделения при равновесной перегонке

№ опыта	Концентрация гафния в расплаве, % мас	Концентрация гафния в десублимате, % мас.	Коэффициент разделения, K_P	$Y = \lg K_P$	$Y_{ср}$	Дисперсии воспроизводимости
1	0,983	0,229	4,30	0,634	0,634	$4{,}44 \cdot 10^{-5}$
2	1,00	0,230	4,35	0,638		
3	0,989	0,235	4,21	0,624		
4	1,02	0,233	4,38	0,642		
5	0,942	0,220	4,28	0,632		

Таблица Д.8 – Результат математической обработки данных эксперимента по определению зависимости коэффициента разделения от температуры и состава расплава в равновесных условиях с использованием фторида калия

Коэффициент уравнения (4.39)	b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_{11}	b_{22}
Значения коэффициента для кодирования переменных	0,638	0,0610	0,337	$-2{,}5 \cdot 10^{-3}$	–0,102	$-2{,}73 \cdot 10^{-3}$
Дисперсии коэффициентов	$4{,}93 \cdot 10^{-6}$	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$	$1{,}11 \cdot 10^{-5}$	$2{,}22 \cdot 10^{-5}$	$2{,}22 \cdot 10^{-5}$
Расчётные значения коэффициента Стьюдента	287	22,4	124	0,75	21,7	0,58
Табличное значение коэффициента Стьюдента	2,78					
Значимые коэффициенты для действительных переменных	–0,107	1,24	491	-	1,35	-
Доверительные интервалы для коэффициентов	±0,001	±0,15	±11	-	±0,17	-
Остаточная дисперсия	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$					
Критерии Фишера	$F_a = 0{,}878$; $F_T = 6{,}26$					

Продолжение приложения Д

Таблица Д.9 – Зависимость концентрации гафния в десублимате от суммарной высоты слоя диоксида циркония при различном содержании в нём гафния и различной организации процесса

Концентрация гафния в диоксиде циркония, % мас.	Суммарная высота слоя, мм	Концентрация гафния в десублимате, % мас.
Пары пропускаются через слой диоксида циркония		
2,30-2,50	0	1,30
	24	1,20
	42	0,92
	60	0,66
	78	0,56
	96	0,55
	114	0,53
	132	0,53
	150	0,53
0,050-0,070	0	0,48
	18	0,31
	36	0,13
	54	0,051
0,050-0,070	0	1,78
	18	1,04
	36	0,65
	54	0,35
	72	0,20
	90	0,16
	108	0,10
	126	0,078
	144	0,034
Пары пропускаются над слоем диоксида циркония		
1,00-0,80	0	1,33
	150	0,63
	300	0,25
	450	0,17
	600	0,20
	750	0,21
0,05-0,07	0	1,86
	150	0,95
	300	0,72
	450	0,53
	600	0,12
	750	0,07
	900	0,04
	1050	0,02

Продолжение приложения Д

Окончание таблицы Д.9

Концентрация гафния в диоксиде циркония, % мас.	Суммарная высота слоя, мм	Концентрация гафния в десублимате, % мас.
Пары пропускаются над слоем диоксида циркония		
0,05-0,07	0	0,78
	150	0,51
	300	0,25
	450	0,14
	600	0,13
	750	0,04
	900	0,03
0,02	0	20,5
	150	17,9
	300	14,0
	450	12,4
	600	10,0
	750	7,9
	900	3,45
	1050	1,86
	1200	0,97
	1350	0,72
	1500	0,53
	1650	0,096
	1800	0,078
	1950	0,053
	2100	0,02

Продолжение приложения Д

Таблица Д.10 – Зависимость концентрации гафния в фазах и коэффициента разделения от продолжительности взаимодействия и температуры

Температура, К	Продолжительность взаимодействия фаз, мин.	Концентрация гафния в ТФЦ, % мас.	Концентрация гафния в диоксиде, % мас.	Коэффициент разделения K_P,
Пары пропускаются через слой диоксида циркония				
1073±5	0	1,30	2,50	1,95
	120	1,20	2,57	2,17
	300	0,92	2,47	2,73
	480	0,66	2,32	3,57
	740	0,56	2,40	4,37
	780	0,55	2,39	4,43
	900	0,53	2,36	4,54
	1050	0,53	2,36	4,54
	1170	0,55	2,42	4,48
1090±5	0	0,41	2,62	6,54
	240	0,43	2,05	4,85
	590	0,44	1,93	4,45
	790	0,44	1,84	4,24
	940	0,43	1,76	4,15
	1045	0,44	1,78	4,10
	1050	0,43	1,77	4,17
1145±5	0	1,62	3,86	2,44
	110	1,43	4,57	3,30
	200	1,38	5,28	3,98
	250	1,31	5,39	4,29
	340	1,38	5,68	4,30
	430	1,33	5,63	4,42
	520	1,33	5,51	4,33
	610	1,35	5,62	4,35
1163±5	0	0,51	1,75	3,47
	20	0,48	1,78	3,68
	50	0,47	1,79	3,85
	80	0,44	1,82	4,19
	110	0,44	1,77	4,07
	140	0,45	1,80	4,05
	160	0,42	1,76	4,22
	180	0,45	1,80	4,02

Продолжение приложения Д

Продолжение таблицы Д.10

Температура, К	Продолжительность взаимодействия фаз, мин.	Концентрация гафния в ТФЦ, % мас.	Концентрация гафния в диоксиде, % мас.	Коэффициент разделения K_P,
Пары пропускаются через слой диоксида циркония				
1167±5	0	1,57	2,18	1,40
	30	1,69	2,90	1,74
	35	1,78	3,45	1,97
	55	1,80	3,79	2,15
	70	1,79	3,86	2,20
	90	1,73	4,09	2,42
	108	1,77	4,70	2,74
	128	1,73	4,51	2,68
	143	1,75	4,84	2,86
	161	1,59	5,04	3,28
	176	1,74	5,08	3,02
	191	1,77	5,55	3,26
	209	1,70	5,53	3,38
	247	1,72	6,14	3,74
	272	1,78	6,92	4,10
	292	1,78	6,96	4,30
	312	1,78	7,54	4,50
	347	1,74	7,24	4,41
	382	1,77	7,65	4,60
	402	1,68	7,20	4,54
	467	1,81	7,74	4,55
	517	1,77	7,62	4,58
	570	1,78	7,60	4,54

Продолжение приложения Д

Продолжение таблицы Д.10

Температура, К	Продолжительность взаимодействия фаз, мин.	Концентрация гафния в ТФЦ, % мас.	Концентрация гафния в диоксиде, % мас.	Коэффициент разделения, K_P
Пары пропускаются над слоем диоксида циркония				
1140±5	0	0,97	0,81	0,83
	70	1,03	0,95	0,92
	140	1,02	1,52	1,50
	230	1,11	1,68	1,51
	320	1,00	1,98	2,00
	410	0,85	2,42	2,89
	500	0,90	2,52	2,91
	590	1,03	2,84	2,81
	680	1,06	3,15	3,04
	770	1,08	3,60	3,42
	860	0,93	3,70	4,09
	950	0,90	3,75	4,29
	1040	0,87	3,82	4,53
	1130	0,87	3,87	4,58
	1220	0,85	4,00	4,86
	1310	0,83	3,92	4,87
	1400	0,86	4,06	4,88
	1490	0,84	4,06	5,00
	1580	0,86	4,06	4,88

Примечание. При нулевом времени в таблице стоят начальные значения концентраций гафния в фазах y^0 и x^0, а также величина k_0, определяемая уравнением (4.45).

Таблица Д.11 – Распределение содержания гафния по длине насадки диоксида циркония при прохождении через неё пара ТФЦ с 1,1 %-ным содержанием гафния

Масса ТФЦ, прошедшего через насадку, г	Время взаимодействия фаз, мин	Содержание гафния по длине насадки диоксида циркония на расстоянии h, от входа в неё пара ТФЦ									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
20	60	0,54,	0,3	0,15	0,075	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
420	1260	2	3,4	3,4	1,8	1,7	1,6	1,3	1,0	0,8	0,45
680	2040	3,9	4,1	3,8	3,6	2,1	1,9	1,7	1,4	1,5	1,3
800	2400	4,0	4,1	3,9	3,9	4,0	3,8	3,0	2,7	2,5	2,1

Окончание приложения Д

Таблица Д.12 – Зависимость концентрации гафния в фазах и коэффициента разделения при прохождении пара ТФЦ над насадкой диоксида циркония от продолжительности взаимодействия

Время взаимодействия, мин	Концентрация гафния в ТФЦ, % мас.	Концентрация гафния в диоксиде по секциям, % мас.			Коэффициент разделения по секциям		
		первая	вторая	третья	первая	вторая	третья
0	0,97	0,81	0,66	0,88	0,83	0,68	0.60
70	1,03	0,95	0,80	0,72	0,92	0,77	0,70
140	1,02	1,52	1,24	0,89	1,50	1,22	0,87
230	1,11	1,68	1,28	1,18	1,51	1,16	1,06
320	1,00	1,98	1,64	1,48	2,00	1,65	1,43
410	0,85	2,42	1,98	1,62	2,29	2,16	1,92
500	0,90	2,52	2,04	1,86	2,51	2,29	2,09
590	1,03	2,84	2,54	2,43	2,81	2,50	2,45
680	1,06	3,15	2,69	2,60	3,07	2,58	2,49
770	1,08	3,60	3,21	2,93	3,42	3,04	2,76
860	0,93	3,70	3,29	3,08	4,09	3,42	3,19
950	0,90	3,75	3,40	3,34	2,29	3,72	3,30
1040	0,87	3,82	3,49	3,35	4,53	4,12	3,35
1130	0,87	3,87	3,54	3,40	4,58	4,18	4,01
1220	0,85	4,00	3,72	3,63	4,86	4,51	4,19
1310	0,83	3,92	3,83	3,70	4,87	4,76	4,38
1400	0,86	4,06	3,82	3,86	4,88	4,58	4,63
1490	0,84	4,06	4,00	3,93	5,00	4,92	4,83
1580	0,86	4,06	3,83	3,92	4,88	4,59	4,70

Примечание. Расчёт коэффициента разделения проводился по уравнению (4.45).

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

(обязательное)

К разделу 6 – Разработка методик расчёта сублимационно-десублимационного оборудования

Таблица Е.1 – Зависимость параметров μ_1 [90] и B_1 от критерия Био

Bi	μ_1	B_1	Bi	μ_1	B_1
0	0	0	13,123	1,4600	8,082
0,001	0,0316	$5{,}155\cdot10^{-4}$	15,0	1,4729	9,270
0,002	0,0447	$1{,}032\cdot10^{-3}$	16,255	1,4800	10,068
0,004	0,0632	$2{,}064\cdot10^{-3}$	20,0	1,4961	12,44
0,006	0,0774	$3{,}099\cdot10^{-3}$	21,152	1,5000	13,18
0,008	0,0893	$4{,}128\cdot10^{-3}$	24,806	1,5100	15,50
0,01	0,0998	$5{,}160\cdot10^{-3}$	30,0	1,5202	18,81
0,02	0,1410	$1{,}034\cdot10^{-2}$	33,276	1,5250	20,89
0,04	0,1987	0,02070	37,482	1,5300	23,56
0,06	0,2425	0,03109	40,0	1,5325	25,16
0,08	0,2791	0,04151	41,67	1,5340	26,22
0,1	0,3111	0,05198	44,125	1,5360	27,79
0,2	0,4328	0,1046	46,878	1,5380	29,54
0,3	0,5218	0,1579	50,0	1,5400	31,52
0,4	0,5932	0,2118	53,533	1,5420	33,78
0,5	0,6533	0,2663	57,605	1,5440	36,37
0,6	0,7051	0,3213	60,0	1,5451	37,96
0,7	0,7506	0,3768	62,335	1,5460	39,38
0,8	0,7910	0,4326	67,893	1,5480	42,91
0,9	0,8274	0,4889	74,521	1,5500	47,13
1,0	0,8603	0,5456	80,0	1,5514	50,60
1,5	0,9882	0,8340	82,559	1,5520	52,25
2,0	1,0769	1,129	87,255	1,5530	55,24
3,0	1,1925	1,732	92,510	1,5430	58,58
4,0	1,2646	2,345	100,0	1,5552	63,16
5,0	1,3138	2,964	144,48	1,5600	91,67
6,0	1,3496	3,590	269,99	1,5650	171,60
7,0	1,3766	4,216	1970,8	1,5700	1255
8,0	1,3978	4,844	2632,1	1,5702	1676
8,117	1,4000	4,918	2960,3	1,5704	2522
9,0	1,4149	5,476	7988,9	1,5706	5093
10,0	1,4289	6,108	∞	1,5708	∞
10,947	1,4400	6,704			

Продолжение приложения Е

Таблица Е.2 – Значения параметра *n* для слоя кольцевой формы, состоящего из вещества, не спекающегося в процессе сублимации ($\varphi = 34^0$)

h / h_1	Параметр *n* при отношении D_2 / D_1					
	1,2	1,4	1,6	2,0	3,0	4,0
0,1	0,785	0,778	0,771	0,758	0,735	0,718
0,2	0,640	0,628	0,618	0,598	0,562	0,538
0,3	0,541	0,526	0,512	0,489	0,446	0,417
0,4	0,471	0,454	0,439	0,413	0,366	0,334
0,5	0,423	0,405	0,389	0,361	0,310	0,277
0,6745	0,374	0,354	0,336	0,306	0,253	0,218
0,8	0,361	0,341	0,332	0,291	0,235	0,199
1,0	0,357	0,334	0,315	0,281	0,222	0,183
1,5	0,380	0,356	0,334	0,296	0,228	0,183
2,0	0,416	0,390	0,366	0,325	0,250	0,200
3,0	0,485	0,458	0,432	0,388	0,305	0,247
5,0	0,588	0,563	0,538	0,492	0,403	0,337
10,0	0,734	0,712	0,691	0,652	0,568	0,501

Таблица Е .3 – Значения параметра *n* для слоя кольцевой формы, состоящего из вещества, спекающегося в процессе сублимации

h / h_1	Параметр *n* при отношении D_2 / D_1					
	1,2	1,4	1,6	2,0	3,0	4,0
0,1	0,084	0,081	0,078	0,073	0,065	0,061
0,2	0,125	0,118	0,113	0,103	0,088	0,79
0,3	0,164	0,154	0,146	0,132	0,110	0,096
0,4	0,201	0,188	0,178	0,160	0,131	0,113
0,5	0,235	0,220	0,207	0,186	0,151	0,129
0,6	0,268	0,250	0,235	0,211	0,169	0,144
0,8	0,324	0,304	0,285	0,255	0,203	0,170
1,0	0,372	0,348	0,326	0,291	0,230	0,190
1,5	0,446	0,417	0,386	0,346	0,268	0,213
2,0	0,465	0,431	0,401	0,348	0,251	0,186
3,0	0,412	0,369	0,329	0,260	0,132	0,048
5,0	0,326	0,272	0,224	0,138	0	0
10,0	0,211	0,147	0,089	0	0	0

Примечание. В таблицах Е.2 и Е.3 обозначены: φ – угол естественного откоса зернистого слоя; h – высота слоя, $h_1 = (D_2 - D_1)/2$, где D_2, D_1 – внешний и внутренний диаметры кольцевого слоя. Для ТФЦ, полученного прямым фторированием, $\varphi = 34^0$, $\mathrm{tg}\varphi = 0{,}6745$.

Продолжение приложения Е

Программы расчёта

Е.4 Программа расчёта процесса сублимации в Ц-500

```
LIST 1 , 90
1 PRINT , "ПРОГРАММА РАСЧЕТА ПРОЦЕССА СУБЛИМАЦИИ"
2 PRINT : PRINT : PRINT
3 PRINT "Обозначения печатать?" : INPUT A7
5 IF A7<.5 GOTO 97
10 PRINT
15 PRINT "F0–НАЧАЛЬНАЯ ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ СЛОЯ , КВ.М; "
20 PRINT "F1–ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ НАГРЕВА , КВ.М; "
25 PRINT "M–НАЧАЛЬНАЯ МАССА ВЕЩЕСТВА , КГ; "
30 PRINT "N–ПОКАЗАТЕЛЬ СОКРАЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ; "
35 PRINT "P–ОСТАТОЧНОЕ ДАВЛЕНИЕ , ПА;"
40 PRINT "T–ТЕМПЕРАТУРА ПОВЕРХНОСТИ НАГРЕВА , К ;"
45 PRINT "A–СТЕПЕНЬ СУБЛИМАЦИИ В ДОЛЯХ ЕДИНИЦЫ ;"
50 PRINT "E1–КОЭФФИЦИЕНТ ЧЕРНОТЫ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО ВЕЩЕСТВА ;"
55 PRINT "E2–КОЭФФИЦИЕНТ ЧЕРНОТЫ МАТЕРИАЛА СТЕНКИ ;"
60 PRINT "H–ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ , ДЖ/КГ ;"
65 PRINT "G–КОЭФФИЦИЕНТ СМЕЩЕНИЯ ;"
70 PRINT "C–МАКСИМ. СОДЕРЖАНИЕ ДЕСУБЛИМАТА В ОСТАТКЕ В ДОЛЯХ ЕДИНИЦЫ ;"
75 PRINT "B1–ВРЕМЯ ЗАДЕРЖКИ, ИИН. , КВ.М; "
80 PRINT "B–ОБЩАЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССА , МИН. ; "
85 PRINT "M1–МАССА ДЕСУБЛИМАТА , КГ ; "
90 PRINT "V–СРЕДНЯЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ В ПРОЦЕНТАХ ЗА ЧАС ; "
ГОТОВ
LIST 95 , 210
95 PRINT "W–СРЕДНЯЯ СКОРОСТЬ СУБЛИМАЦИИ , КГ/ЧАС ; "
97 DIM Y(50)
100 PRINT : PRINT
105 PRINT "ВВЕДИТЕ F0,F1,M" : INPUT F0,F1,M
110 PRINT "ВВЕДИТЕ P,T,A" : INPUT P,T,A
120 LET P1=P/133.32 : LET T1=11597/(12.7-(.4343*LOG(P1)))
```

Продолжение приложения Е

```
125 LET D=((T/100)¬4)-((T1/100)¬4) : LET H=1.328E6
130 LET H1=(5.67*F0*E1*D)/(M*H) : LET K=(E1*F0*((1/E2)-1))/F1
135 LET L=1-N : LET C=.08657+(.2002/P1)
140 IF P<=286 GOTO 150
145 LET G=.2978-(.8646/P1)+(5.083/(P1*P1)) : GOTO 155
150 LET G=1
155 LET B1=((1+K)*C*G)/(60*H1)
160 DEF FNZ(X)=((1-((1-X)¬L))/L+K*X+(1+K)*C*G)/(60*H1)
162 DEF FNQ(X)=(3600*M*H1*((1-X)¬N))/(1+K*((1-X)¬N))
165 LET B=FNZ(A) : LET M1=A*M : LET W=(M1/B)*60 : LET V=(A*6000)/B
170 PRINT
175 PRINT , "B=" ; B, "B1=" ; B1, "C=" ; C
180 PRINT , "M1=" ; M1, "W=" ; W, "V=" ; V
185 PRINT
190 PRINT , "ЗНАЧЕНИЯ А ЗАДАНЫ (0) ИЛИ СКАНИРОВАТЬ (1) ? "
195 INPUT A1
200 IF A1>0 GOTO 262
210 PRINT , "СКОЛЬКО ЗНАЧЕНИЙ ? "
ГОТОВ
LIST 215 , 330
215 INPUT A2
220 LET A3=A2-1
225 FOR I=0 TO A3
230 LET Y(I)=0
235 NEXT I
240 PRINT , "ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЯ А"
245 FOR I=0 TO A3
250 INPUT A4
255 LET Y(I)=A4
260 NEXT I
261 GOTO 265
262 PRINT , "ЗАДАЙТЕ ШАГ"
263 INPUT A5
265 PRINT : PRINT
270 PRINT , "СТЕПЕНЬ" , "ВРЕМЯ" , "СОДЕРЖАНИЕ" , "ПЛОЩАДЬ" , "СКОРОСТЬ"
```

Продолжение приложения Е

```
275 PRINT , "СУБЛИМАЦИИ" , "В МИНУТАХ" , "ДЕСУБЛИМАТА" , "ОСТАТКА" , "КГ/ЧАС"
280 PRINT
285 IF A1>0 GOTO 335
290 FOR I=0 TO A3
295 LET B2= FNZ(Y(I))
300 IF Y(I)>=.5344+(1.236/P1) GOTO 310
305 LET C1=C-(.162* Y(I)) GOTO 315
310 LET C1=0
315 LET W1=FNQ(Y(I)) : LET F2=F0*((1-Y(I))¬N)
320 PRINT Y(I) , B2 , C1 , F2 , W1
325 NEXT I
330 GOTO 370
ГОТОВ
LIST 335 , 385
335 FOR X=0 TO .99999 STEP A5
340 LET B2=FNZ(X) : LET W1=FNQ(X) : LET F2=F0*((1-X)¬N)
345 IF X>=.5344+(1.236/P1) GOTO 355
350 LET C1=C-(.162*X) : GOTO 360
355 LET C1=0
360 PRINT X , B2 , C1 , F2 , W1
365 NEXT X
370 PRINT , "ПРОДОЛЖИТЬ РАБОТУ ? "
375 INPUT A6
380 IF A6>0 GOTO 100
385 END
ГОТОВ
```

Продолжение приложения Е

Е.5 Программа расчёта сублимационного аппарата Ц-500

```
LIST 4 , 140
4 LET E1=.332 : LET P1=3.141593
5 PRINT , "T , P , АЛЬФА К СЛОЮ"
10 INPUT T , P , A1
12 PRINT , "НАСЫПНАЯ ПЛОТНОСТЬ" INPUT P4
15 LET T7=11597/(12.7-(.4343*LOG(P/133.32)))
20 LET N2=P1/2
25 PRINT , "L , ЛЯМБДА СЫРЬЯ"
30 INPUT L , L2
35 LET B1=(A1*L)/L2
40 PRINT , "B1=" ; B1
45 PRINT , "МЮ=" : M1
55 LET T3=T7-(((1/COS(M1))-1)*(T-T7))
60 LET T1=(T3-293)/(T-293)
65 LET T2=.11/((T/T7)-1)
70 LET A2=»*SIN(M1))/(M1+((SIN(M1)*(COS(M1))))
75 LET F8=(LOG(A2/(1-T1)))/(M1*M1)
80 LET S8=(SIN(M1-N2))/(M1-N2)
85 LET S9=(SIN(M1+N2))/(M1+N2)
86 IF T3>=293 GOTO 90
87 LET B2=(((T-293)*A2)/(T-T7))*(S8+S9))-((2*SIN(N2))/T2)
88 GOTO 95
90 LET B2=((S8+S9)/COS(M1))-((2*SIN(N2))/N2)
95 LET F9=(LOG(B2/T2))/(N2*N2)
100 PRINT "F01=" ; F8 , "F02=" ; F9
110 IF T3<293 GOTO 117
115 LET B8=(F8*P4*L*L*620.4)/(60*L2)
116 GOTO 120
117 LET B8=0
120 LET B9=(F9*P4*L*L*620.4)/(60*L2)
125 PRINT "ВР.1=" ; B8 , "МИН." ; "ВР.2=" ; B9 , "МИН."
130 LET B7=B8+B9
135 PRINT "ВРЕМЯ НАГРЕВА:" ; B7 , "МИН"
```

Продолжение приложения Е

```
140 PRINT "УТОЧНЯТЬ L ?" ; B8 , "МИН."
ГОТОВ
LIST 145 , 345
145 INPUT J1
150 IF J1>0 GOTO 25
155 PRINT : PRINT
160 PRINT "ЦИКЛ, ЧАС. : " : INPUT B6
170 LET B5=B6-5-(B7/20)
175 PRINT "ВР. НА СУБЛ. :" ; B5 ; "ЧАС"
180 IF B5>.5 GOTO 210
185 PRINT "УВЕЛИЧИТЬ ЦИКЛ (0) ИЛИ УМЕНЬШИТЬ L(1) ?:"
195 INPUT J2
200 IF J2>.5 GOTO 25
205 GOTO 160
210 PRINT "АЛЬФА , МО , Е СТ. "
215 INPUT A ,MO ,E2
220 LET K=E1*((1/E2)-1)
225 LET D=((T/100)¬4)-((T7/100)¬4)
230 LET H=(5.67*D*E1)/(1328000*M0)
245 LET N0=1-N6
250 LET B=(1-((1-A)¬N0))/N0
255 PRINT "СБОСОБ : СУХОЙ-0 , ВОДН.-1 ?:"
260 INPUT J3
265 IF J3<.5 GOTO 280
270 LET K5=(1.97E-6*T)-1.508E-3+(3E-5*P)-(6.13E-7*P*P)
275 LET B +((H*M0)/K5) :GOTO 285
280 LET G=1
285 LET F0=((G*B)+(K*A))/(H*B5*3600)
290 PRINT "ПЛОЩАДЬ :" ; F0
295 PRINT "УТОЧНЯТЬ F ?:" : INPUT J4
305 IF J5<.5 GOTO 327
310 PRINT "ВРЕМЯ СУБЛИМАЦИИ В ЧАС." : INPUT G6
320 LET F0=((G*B)+(K*A))/(H*G6*3600)
325 GOTO 290
327 PRINT : PRINT
```

Продолжение приложения Е

```
330 LET C2=(F0*K9*D3)/(2*(1+K9)*E3)
335 INPUT D3 , A3 , L1
340 LET B3=(A1*D3)/L1
345 LET Q1=SQR(2*B3)
ГОТОВ
LIST 350 , 520
350 LET X1=(Q1*L)/D3
355 LET T9=(EXP(X1)-EXP(-X1))/(EXP(X1)+EXP(-X1))
360 LET E3=((D3/L)*T9)/Q1
362 PRINT "E РЕБРА : " ; E3
365 LET K9=(A3-A1)/A1
370 LET C1=(L*F0)/(1+K9)
375 LET C2=(F0*K9*D3)/(2*(1+K9)*E3)
380 LET H6=((M0/P4)-C1+C2)/(P1*L*L)
385 PRINT "ПОЛЕЗНАЯ ВЫСОТА :" ; H6
390 PRINT "УТОЧНЯТЬ H ?:" : INPUT J5
400 IF J5>.5 GOTO 185
405 LET V0=M0/P4
410 PRINT "ПОЛЕЗН. V ИСПАР-ЛЯ :" ; V0
415 LET D1=F0/(P1*H6*(1+K9))
420 PRINT "D1= " ; D1
425 PRINT "УТОЧНЯТЬ D1 ?:" : INPUT J6
435 IF J6<.5 GOTO 455
440 PRINT "ПОЛЕЗНАЯ ВЫСОТА :" : INPUT H6
450 GOTO 415
455 LET D2=D1+(2*L)
460 PRINT "D2= " ; D2
461 PRINT : PRINT
462 LET N3=(P1*D1*K9)/(2*E3*L)
463 PRINT "N РЕБ.=" ; N3
469 PRINT : PRINT
470 PRINT "K3 , KK :" : INPUT K4 ,K4
475 LET H4=H6/(K3*K4)
480 PRINT "H ШТАБ.=" ; H4
485 PRINT "УТОЧНЯТЬ H ?:" : INPUT J7
```

Продолжение приложения Е

```
490 IF J7>.5 GOTO 470
495 PRINT "КН ТАР. :" : INPUT K6
500 LET H3=K6*(D2-D1)
505 PRINT "Н ТАР. = " ; H3
510 LET N1=H4/H3 : PRINT "N ТАР. = " ; N1
515 PRINT "УТОЧНЯТЬ N ТАР. ?:" : INPUT J8
520 IF J8>.5 GOTO 495
525 PRINT : PRINT
530 LET F2=P1*D1*H3
535 PRINT "ОКРУГЛИТЬ N РЕБ. : " : INPUT N4
540 LET K8=1/((S1/1.07)+3.57E-2+(1/A4)
545 LET F4=(P1/2)*((D2*D2)-(D1*D1)
550 LET F5=N1*(F2+E3*(F3+F4))
555 LET F6=N1*((K3*F2)+E3*((K3*F3)+F4)
560 PRINT "F0=" ; F6, "FH=" ; F5
565 PRINT : PRINT
570 LET K1=(K*F6)/F5
575 LET H1=H*F6
576 PRINT "УТОЧНЕННЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СОКРАЩЕНИЯ" : INPUT N6
577 LET H0=1-H6
578 LET B=(1-((1-A)¬N0))/N0
580 LET B4=((G*B)+(K1*A))/(3600*H1)
585 PRINT "ВР. СУБЛ. : " ; B4, "ЧАС"
590 PRINT : PRINT
595 PRINT "КПД : " : INPUT N5
600 LET Q2=(5.67*D*E1*F6)/(K1+G)
605 LET Q3=Q2/N5
610 PRINT "W= " ; Q3, "ВТ"
615 PRINT "УТОЧНЯТЬ W ?:" : INPUT J9
620 IF J9>.5 GOTO 595
625 PRINT : PRINT
630 PRINT "ДЕЛЬТА:" : INPUT D9
635 LET C3=D2+(2*D9)+.016
640 LET C4=(8*M0)/(P1*H4*4550)
645 LET D4=SQR((C3*C3)+C4
650 PRINT "DK= " ; D4
```

Продолжение приложения Е

```
655 PRINT "УТОЧНЯТЬ DK ?:" : INPUT 01
660 IF 01>.5 GOTO 630
665 LET E7=P1*D4*H4
670 PRINT "FK= " ; F7
675 PRINT : PRINT
680 LET T4=T-50
685 LET D5=((T4/100)¬4)-((T7/100)¬4)
690 LET C5=5.67/(2.083+((1.967*D2*D2)/(D4*D4)))
695 LET Q4=C5*D5*P1*D2*H4
700 LET S1=((D4-D2)/2)-(D9+.008)
705 PRINT "АЛЬФА К ОХЛ. АГ. , Т-РА АГ." : INPUT A4 , T5
710 LET K7=1/((S1/.534)+3.57E-2+(1/A4))
715 LET S3=Q4/(K7*(T7-T5))
720 LET C6=5.67/(2.083+((1.967*D1*D1)/(D4*D4)))
725 LET D6=((T/100)¬4) -=((T7/100)¬4)
730 LET Q5=C6*D6*P1*D1*H4*(1-(K3*K4))
735 LET Q6=Q2+Q5
745 LET S4=Q6/(K8*(T7-T5))
750 PRINT "FK КОН.= " ; S3 ,  "FK СР.= " ; S4
755 PRINT "УТОЧНЯТЬ FK ?:" : INPUT 02
765 IF 02>.5 GOTO 705
770 LET D7=S3/(P1*H4)
775 LET D8=S4/(P1*H4)
780 PRINT "DK КОН.= " ; D7 ,  "DK СР.= " ; D8
781 LET W=((M0*A)/B6)*24
782 PRINT : PRINT
783 PRINT " ПРОИЗ-СТЬ ПО ПРОД., КГ ЗА СУТКИ : " ; W
784 PRINT : PRINT
785 PRINT "РАССЧИТЫВАТЬ ВР=F(А , Р , Т) ?:" : INPUT 03
795 IF 03<.5 GOTO 945
800 PRINT "ШАГ ПО Р , Р1 , Р2" : INPUT S5 , P2 , P3
805 PRINT "ШАГ ПО Т , Т1 , Т2" : INPUT S6 , R1 , R2
810 PRINT "ШАГ ПО АЛЬФА , А1 , А2" : INPUT S7 , A6 , A7
815 PRINT : PRINT
820 FOR P5=P2 TO P3 STEP S5
```

Продолжение приложения Е

```
822 PRINT : PRINT : PRINT
825 PRINT ,, "P= " ; P5 : PRINT
827 PRINT
830 LET R3=11597/(12.7-(.4343*LOG(P5/133.32)))
835 LET G1=(R3/100)¬4
840 LET P6=(3E-5*P5)-(6.13E-7*P5*P5)-1.51E-3
845 FOR R5=R1 TO R2 STEP S6
847 PRINT
ГОТОВ
LIST 850 , 945
850 PRINT ,, "T= " ; R5
855 LET P7=(1.97E-6*R5)+P6
860 LET G2=((R5/100)¬4)-G1
865 LET H5=(5.67*G2*E1)/1328000
875 IF J3<.5 GOTO 890
880 LET G3=1+(H5/P7)
885 GOTO 895
890 LET G3=1
895 LET H2=(H5*F6)/M0
900 PRINT , "A" , "ВРЕМЯ , ЧАС"
902 PRINT
905 FOR A5=A6 TO A7 STEP S7
910 LET V1=(1-((1-A5)¬N0))/N0
920 LET X2=((G3*V1)+(K1*A5))/(3600*H2)
925 PRINT ,A5 , X2
930 NEXT A5
935 NEXT R5
940 NEXT P5
945 END
ГОТОВ
```

Продолжение приложения Е

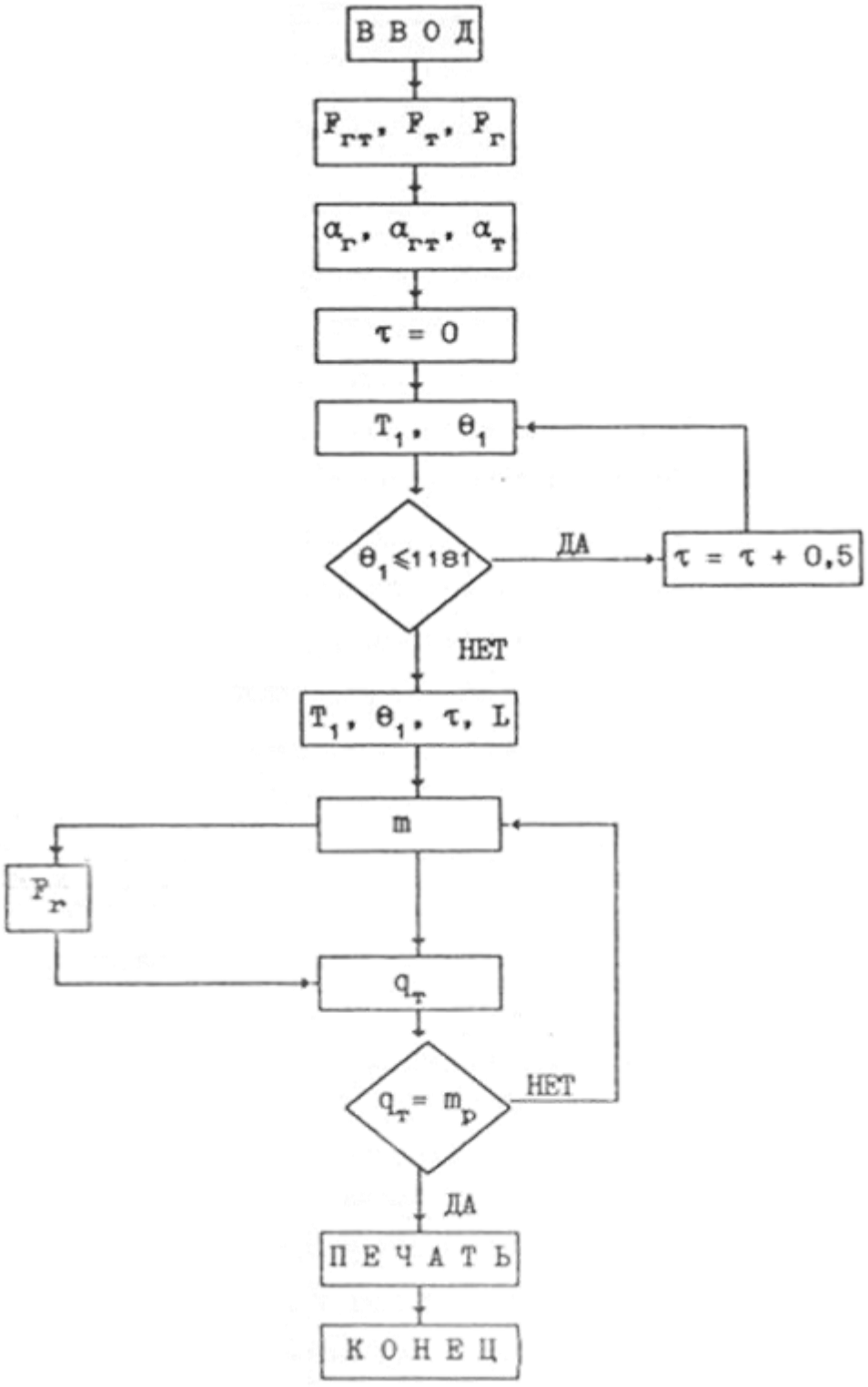


Рисунок Е.1 – Блок-схема алгоритма расчёта сублимационного аппарата шнекового типа

Продолжение приложения Е

Е.6 Программа расчёта шнекового сублиматора

```
      Программа расчета сублимационной установки шнекового типа
1   cls
     clear
    screen 0,0,0
? spc(20) "***********************************************"
? spc(20) "******* Расчет первой зоны аппарата ********"
? spc(20) "***********************************************"
?:?:?
    input "Введите внутренний диаметр корпуса аппарата , м - ",DKA
    input "Введите наружный диаметр вала шнека , м          - ",DV
    input "Введите степень заполнения аппарата , доли       - ",GAMMA
    input "Введите шаг витка шнека , м                      - ",L
    input "Введите скорость газа-носителя в аппарате , м/с - ",VG
    input "Введите скорость вращения шнека , об/мин         - ",TVR
    input "Введите к.п.д. шнека , доли                      - ",NU
    input "Введите температуру стенки корпуса аппарата , K - ",TST
    input "Введите начальную температуру газа  , K          - ",T
    input "Введите начальную температуру ТФЦ   , K          - ",TETA
    input "Введите порозность ТФЦ , доли                    - ",EPS
    input "Введите содержание примесей , доли               - ",Z
    input "Введите средний размер частиц ,  м               - ",DSR
    input "Введите массовый расход ТФЦ ,  кГ/с              - ",GT
    input "Введите число витков шнека                       - ",YY
    input "Введите степень сублимации , доли                - ",ALFS
        ?   input "Вывод на экран - 0, вывод на печать - 1 - ",YYY
     print "Скорость вращения шнека ( об/мин ) = ";TVR
     print
      PI=cdbl(atn(1)*4)
      ALFA=90-BETA
      BETA=PI*BETA/180
      ALFA=PI*ALFA/180
       OMEGA=PI*TVR/30
        DCV=(1-GAMMA)*(DKA^2-DV^2)*PI/4
        GG=VG*RO*DCV
        H1=(DKA-DV)/2
        VTFC1=PI*(DKA^2-DV^2)*L*GAMMA/4
        R=DKA/2
      for S=0.001 to DKA step 0.001
        call VTFC(X,R,S,Y,VTFC,ALFA,PI)
            if abs((VTFC-VTFC1)*1E6)<=1 then goto 20
      next S
        A$="h"
        call MAXI(A$)
      goto 100
20   H=S
       call ARCCOS(Z1,H,R,PI)
       call F1(FK1,R,H,ALFA,Z1)
       call F2(FK2,R,H,ALFA,Z1)
     if H<=H1 then goto 30
     Z=H-H1
      R1=DV/2
       call ARCCOS(Z1,Z,R1,PI)
       call F1(FB1,R1,Z,ALFA,Z1)
       call F2(FB2,R1,Z,ALFA,Z1)
        FGT=FK1-FB1
       FTG=FK2-FB2
      goto 30
     FGT=FK1
```

Продолжение приложения Е

```
    FTG=FK2
30  FGG=PI*(DKA+DV)*L-FTG
     ALFGT=2.72*LAMBDA0*2/DSR
      TB=TST-TETA
       TM=TST-TS
        TSR=(TB-TM)/LOG(TB/TM)
        ALFTS=98
     for TAU=2*PI/OMEGA to 1e5 step .25
        QST=FK2*ALFTS*TSR*TAU
         QGT=FK1*ALFGT*TSR*TAU
          QQ=.05*CT*TSR
        if QST+QGT>=QQ then goto 40
     next TAU
     A$="TAU"
     call MAXI(A$)
40 TAU1=TAU
     LL=YY*L*TAU1/2/PI*OMEGA
      if YYY=1 then goto 44
   ?:?:?
42 ?"Время нагрева ТФЦ ,с                    - ";TAU1
   ?"Длина зоны нагрева ,м                   - ";LL
      goto 46
44 lprint "Время нагрева ТФЦ ,с                    - ";TAU1
   lprint "Длина зоны нагрева ,м                   - ";LL
46 ?:?
      input "Будете изменять исходные данные (да-1,нет-0) ",XXX
      if XXX=1 then goto 1
     ?:?:?
cls
? spc(20) "*********************************************"
? spc(20) "******* Расчет второй зоны аппарата ********"
? spc(20) "*****************************************8****"
    MPR=(ROT*VTFC1)*Z/FK2
     MCO=(ROT*VTFC1)*(1-Z)/FK2
      MCO1=MCO
      SUMF=0:SUMG=0:SUMFK3=0:NC=1
       DT=H/tan(BETA)/OMEGA/L
       TX=2*PI/OMEGA
   for TAU=.25 to 1e5 step .25
     QPR=MCO/MPR
      AA=2*(TST-TS)*LAMBDAT*ROT*QPR/DH
       MSUBL=MCO*(1-(1-TAU/2/MCO*sqr(AA/DT))^2)*FK2
        MSR=4/3*PI*((DSR/2)^3)*ROT
         NSR=VTFC1*ROT/MSR
          FTFC=NSR*PI*DSR*DSR
           SUMF=SUMF+FTFC
            GTFC=MSUBL/FTFC
            SUMG=SUMG+GTFC
          if NC=1 then MOST=MCO*FK2-MSUBL else MOST=MCO*FK3-MSUBL
            R=DKA/2
             for S=.0005 to DKA step .0005
               call VTFC(X,R,S,Y,VTFC2,ALFA,PI)
                if abs(VTFC2-(MPR*FK2+MOST)/ROT)*1e6<1 then goto 50
            next S
            A$="h"
          call MAXI(A$)
50 H=S
      call ARCCOS(Z1,H,R,PI)
      call F2(FK3,R,H,ALFA,Z1)
```

Продолжение приложения Е

```
        SUMFK3=SUMFK3+FK3
       if MOST<MCO1*(1-ALFS)*FK2 then goto 60
        NC=NC+1
        MPR=MPR*FK2/FK3
       MCO=MOST/FK3
   next TAU
60 TAUSUBL=NC*.25
    WUD=SUMG*3600/TAUSUBL
     W=MCO*ALFS*3600/TAUSUBL
      LSH=YY*L*TAUSUBL/.25
       GAP=3600*MCO*ALFS/TAUSUBL*SUMFK3
       TAUP=TAU1+TAUSUBL
       LAP=LL+LSH
      if YYY=1 then goto 64
62  ?:?:?
  ?"Время нагрева ТФЦ                                  -- ";TAU1;"с"
  ?"Длина зоны нагрева                                 - ";LL;"м":?
  ?"Длина аппарата                                     - ";LAP;"м"
  ?"Длина зоны сублимации                              - ";LSH;"м"
  ?"Скорость сублимации с поверхности ТФЦ              - ";WUD;"кГ/(м^2*час)"
  ?"Скорость сублимации с поверхности аппарата         - ";W;"кГ/(м^2*час)"
  ?"Время процесса                                     - ";TAUP;"с"
  ?"Производительность аппарата                        - ";GAP;" кГ/час"
     goto 66
64
  lprint"Время нагрева ТФЦ                             - ";TAU1;"с"
  lprint"Длина зоны нагрева                            - ";LL;"м":lprint
  lprint"Длина аппарата                                - ";LAP;"м"
  lprint"Длина зоны сублимации                         - ";LSH;"м"
  lprint"Скорость сублимации "
  lprint"с поверхности ТФЦ                             - ";WUD;"кГ/(м^2*час)"
  lprint"Скорость сублимации с "
  lprint"поверхности аппарата                          - ";W;"кГ/(м^2*час)"
  lprint"Время процесса                                - ";TAUP;"с"
  lprint"Производительность аппарата                   - ";GAP;" кГ/час"
  lprint:lprint:lprint
66  ?:?:?:?
input "Будете проводить новый расчет сублиматора ? (да-1, нет-0) ",XXX
      if XXX=1 then goto 1
100  end
' ********************************************************
' ****************** Подпрограммы ************************
' ********************************************************
sub VTFC(X,R,S,Y,VTFC,ALFA,PI)
        X=1-S/R
        Y=X/SQR(1-X^2)
     VTFC=2*tan(ALFA)*(sqr(2*R*S-S^2)/6*(3*(R^2)-2*R*S+S^2)-(R-S)*_
          R^2/2*(PI/2-atn(Y)))
end sub
sub ARCCOS(Z,S,R,PI)
    B1=.16666
    B2=.075
    B3=.0446428
    B4=.0303819
    B5=.0223722
    B6=.0173527
    B7=.0139648
    B8=.0115518
    B9=9.76161E-03
```

Окончание приложения Е

```
   B10=8.39033E-03
   B11=7.31252E-03
   B12=6.44721E-03
   B13=5.74004E-03
   B14=5.15331E-03
     X=1-S/R
     Z=PI/2-(X+B1*X^3+B2*X^5+B3*X^7+B4*X^9+B5*X^11+B6*X^13+B7*X^15+_
       X^17+B9*X^19+B10*X^21+B11*X^23+B12*X^25+B13*X^27+B14*X^29)
end sub
sub F1(F1,R,H,ALFA,Z)
      F1=(R^2*Z-(R-H)*sqr(2*R*H-H^2))/cos(ALFA)
end sub
sub F2(F2,R,H,ALFA,Z)
'       F2=2*R^2*tan(ALFA)*(sqr(2*R*H-H^2)+(H-R)*Z)
        F2=2*R^2*tan(ALFA)*(sqr(2-H/R)*H/R-(1-H/R)*Z)
end sub
sub MAXI(A$)
    ? A$;" достигла максимально допустимого значения":?
    input "Изменить исходные данные - 1 ",XXX
     if XXX=1 then goto 1
end sub
' ***********************************************************
' ***************** Список переменных ***********************
' ***********************************************************
' Внутренний диаметр корпуса аппарата , м          - DKA
' Наружный диаметр вала шнека , м                  - DV
' Степень заполнения аппарата , доли               - GAMMA
' Шаг витка шнека , м                              - L
' Угол естественного относа ТФЦ , град             - BETA
' Скорость газа-носителя в аппарате , м/с          - VG
' Плотность газа в нормальных условиях , кГ/м3     - RO
' Постоянная Сатерленда ,                          - CC
' Скорость вращения шнека , об/с                   - TVR
' Динамический коэффициент вязкости газа
' в нормальных условиях , Па*с                     - MUO
' Теплопроводность газа в норм. условиях ,Вт/(м*К) - LAMBDA0
' К.п.д. шнека , доли                              - NU
' Температура стенки корпуса аппарата , К         - TST
' Теплоемкость газа  , Дж/(кГ*К)                   - CG
' Теплоемкость ТФЦ   , Вт/(м*К)                    - CT
' Начальная температура газа  , К                  - T
' Начальная температура ТФЦ   , К                  - TETA
' Степень черноты ТФЦ                              - P
' Пороэность ТФЦ , доли                            - EPS
' Насыпная плотность ТФЦ  , кГ/м3                  - ROT
' Теплота сублимации ТФЦ  , Дж/кГ                  - DH
' Содержание примесей , доли                       - Z
' Температуропроводность ТФЦ  , м2/с               - AA
' Средний размер частиц ,  м                       - DSR
' Массовый расход ТФЦ ,  кГ/с                      - GT
' Число витков шнека                               - YY
' Теплопроводность ТФЦ , Вт/(м*К)                  - LAMBDAT
' Температура сублимации ,  К                      - TS
' Степень сублимации , доли                        - ALFS
'***********************************************************
```

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

(обязательное)

Примеры расчёта по программам SKOR V и SKOR I

Пример расчёта по программе SKOR V

Исходные данные

Плотность системы $\rho_т$, кг/м^3 ..... $\rho := 4000$

Плотность среды $\rho_{ср}$, кг/м^3 ..... $\rho_ср := 1.2$

Коэффициент формы частицы, f ..... $f := 1.7$

Температура среды T, ^oC ..... $T := 900$

Вязкость среды $\mu_{ср}$, Па·с ..... $\mu := 24.7 \cdot 10^{-6}$

Постоянная Сатерленда ..... $h := 124$

Скорость поддува $U_{под}$, м/с ..... $U_под := 0.06$

Шаг по диаметру частицы Δd, м ..... $i := 0 .. 16$

$$d_i := (10 \cdot i + 10) \cdot 10^{-6}$$

Ускорение свободного падения, м/с^2 ..... $g := 9.80665$

Продолжение приложения Ж

Результаты расчетов

Фактические вязкость μ_t и плотность ρ_t системы (в зависимости от температуры), и порозность слоя $\varepsilon_{кр}$ (в момент начала псевдоожижения):

$\mu_t = 6.73365 \cdot 10^{-5}$ $\rho_t = 930.94629$ $\varepsilon_кр = 0.49519$

Диаметры частиц, м	Скорости, м/с:			
	Стокса	Витания	Критическая	Уноса
$d_i \cdot 10^6$	$U_c_i \cdot 10^2$	$U_в_i \cdot 10^4$	$U_кр_i \cdot 10^6$	$U_ун_i \cdot 10^2$
10	0.248315	0.041561	0.120307	-5.751685
20	0.993258	0.165205	0.480683	-5.006742
30	2.234831	0.368727	1.079953	-3.765169
40	3.973032	0.649339	1.916595	-2.026968
50	6.207863	1.003867	2.988814	0.207863
60	8.939323	1.428865	4.29459	2.939323
70	12.167412	1.920716	5.831711	6.167412
80	15.89213	2.475695	7.597795	9.89213
90	20.113477	3.090035	9.590312	14.113477
100	24.831453	3.759966	11.806599	18.831453
110	30.046058	4.481761	14.243877	24.046058
120	35.757292	5.251761	16.899261	29.757292
130	41.965155	6.0664	19.769775	35.965155
140	48.669647	6.922228	22.852358	42.669647
150	55.870769	7.815919	26.14388	49.870769
160	63.568519	8.744288	29.641144	57.568519
170	71.762898	9.704294	33.340896	65.762898

Продолжение приложения Ж

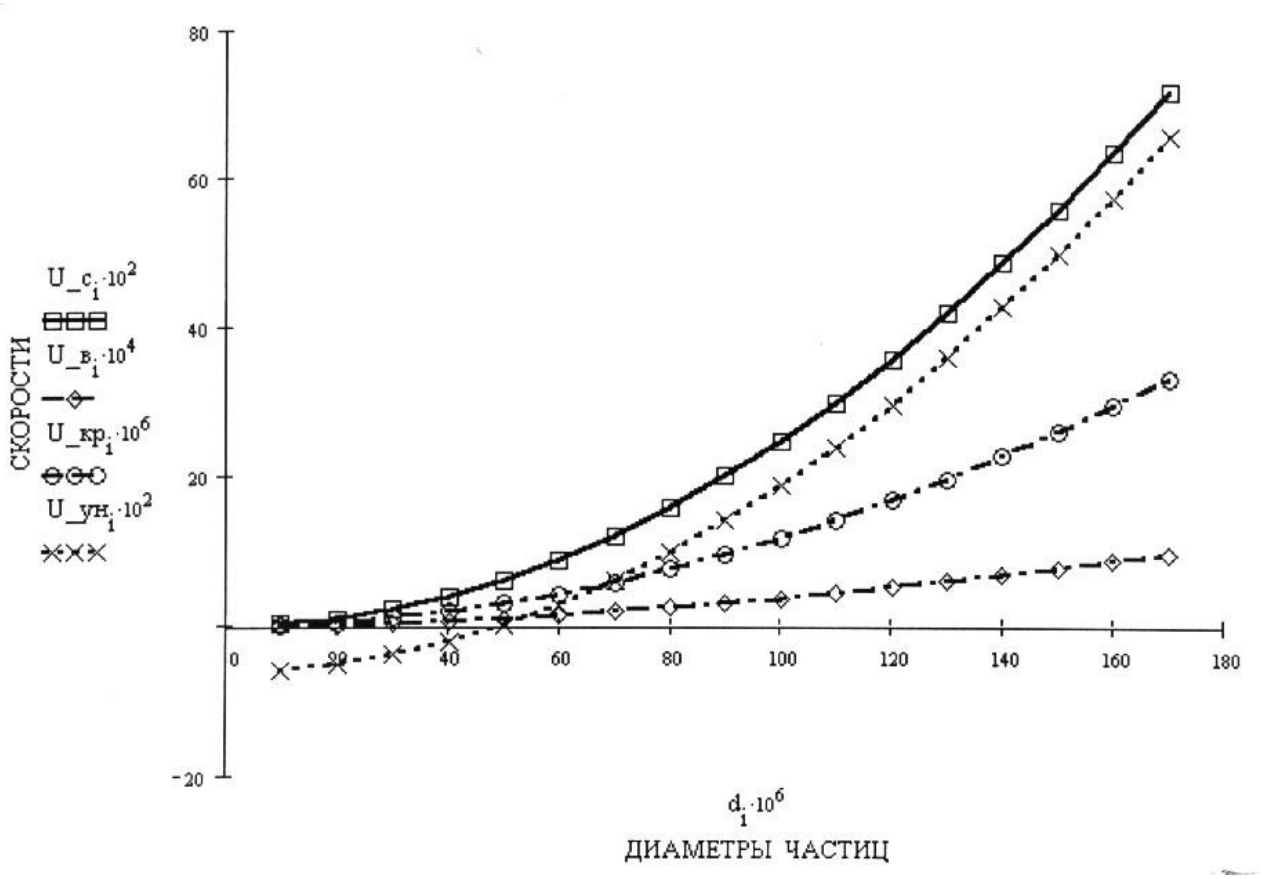


Рисунок Ж.1 – График зависимости скорости Стокса (осаждения) $U_с$, витания $U_в$, критической скорости псевдоожижения $U_{кр}$ и скорости уноса $U_{ун}$ от диаметра частиц d

Продолжение приложения Ж

Пример расчёта по программе SKOR I

Исходные данные

Коэффициент A ..... A := 12.7

Коэффициент ε ..... ε := 11600

Температура сублимации, °C ..... T1 := 1310

Температура десублимации, °C ..... T2 := 1050

Плотность сублимата, г/см^3 ..... ρ := 4.55

Молекулярная масса десублимата, г ..... M := 167.22

Число недостающих соседей ..... Δn := 1

Толщина монослоя молекулы h, нм ..... h := 0.2

Координационное число ..... n := 8

Изменение энтальпии, Дж/моль ..... ΔH := 215858

Число узлов табуляции (от 1 до 9) ..... i := 1 .. 9

Универсальная газовая постоянная, Дж/(мольК) ..... R := 8.314510

Продолжение приложения Ж

Результаты расчетов

T_i °C	S_i	σ_i Н/М	I_i 1/(cm3· c)	r_кр$_i$ М
1076	8.9144	0.14075	$4.04147 \cdot 10^{21}$	$5.28597 \cdot 10^{-8}$
1102	9.62478	0.1406	$1.19401 \cdot 10^{23}$	$4.98128 \cdot 10^{-8}$
1128	8.1715	0.14046	$1.8077 \cdot 10^{23}$	$5.24018 \cdot 10^{-8}$
1154	6.35699	0.14031	$5.53751 \cdot 10^{22}$	$5.81141 \cdot 10^{-8}$
1180	4.75658	0.14016	$2.5313 \cdot 10^{21}$	$6.73324 \cdot 10^{-8}$
1206	3.49637	0.14001	$3.7669 \cdot 10^{18}$	$8.1995 \cdot 10^{-8}$
1232	2.55219	0.13987	$1.55206 \cdot 10^{12}$	$1.07117 \cdot 10^{-7}$
1258	1.86127	0.13972	$6.91077 \cdot 10^{-7}$	$1.58043 \cdot 10^{-7}$
1284	1.361	0.13957	0	$3.11779 \cdot 10^{-7}$

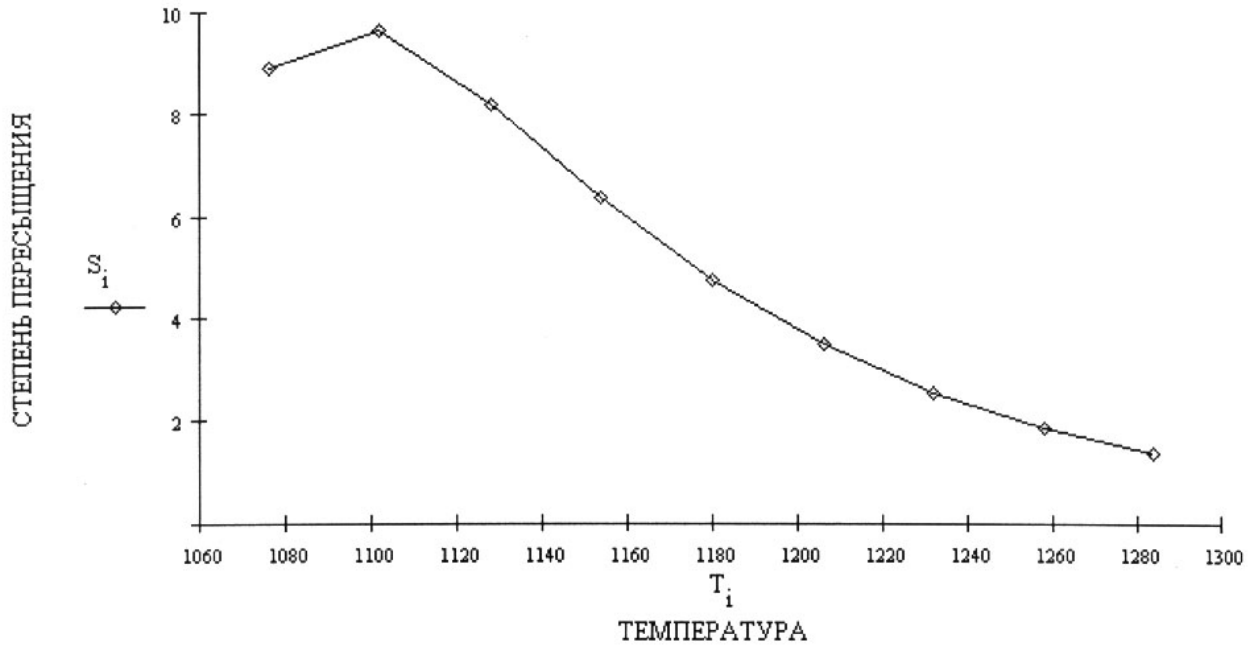


Рисунок Ж.2 – График зависимости степени пересыщения *S* от температуры *T*

Продолжение приложения Ж

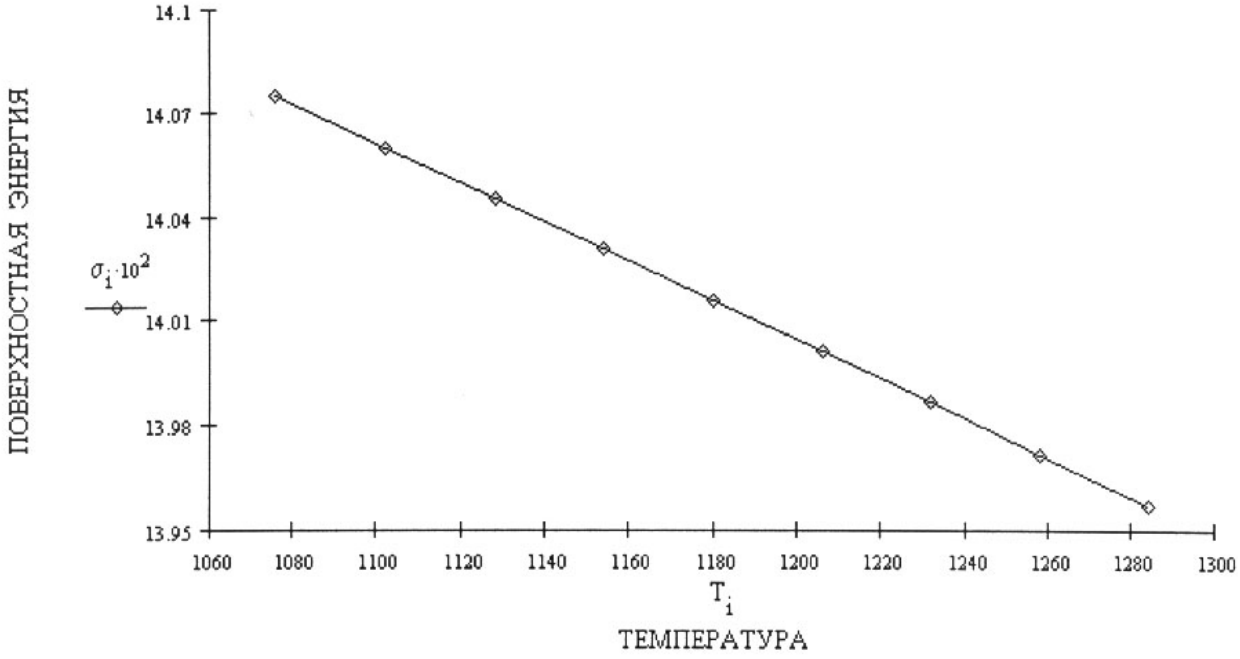


Рисунок Ж.3 – График зависимости поверхностной энергии σ от температуры T

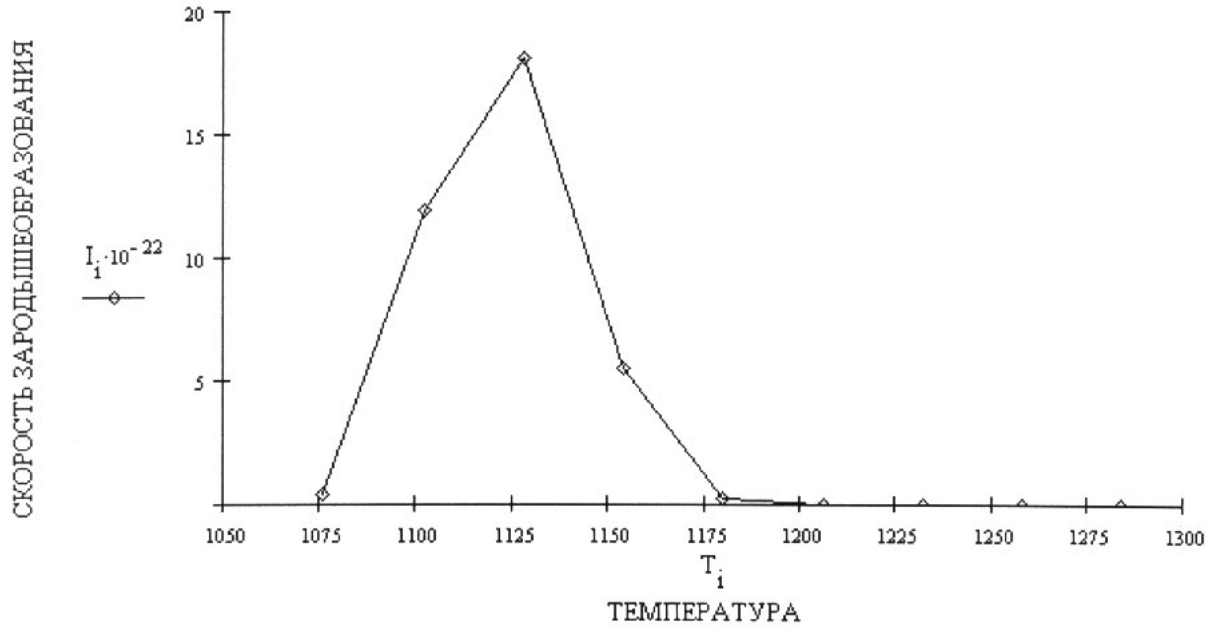


Рисунок Ж.4 – График зависимости скорости зародышеобразования *I* от температуры *T*

Окончание приложения Ж

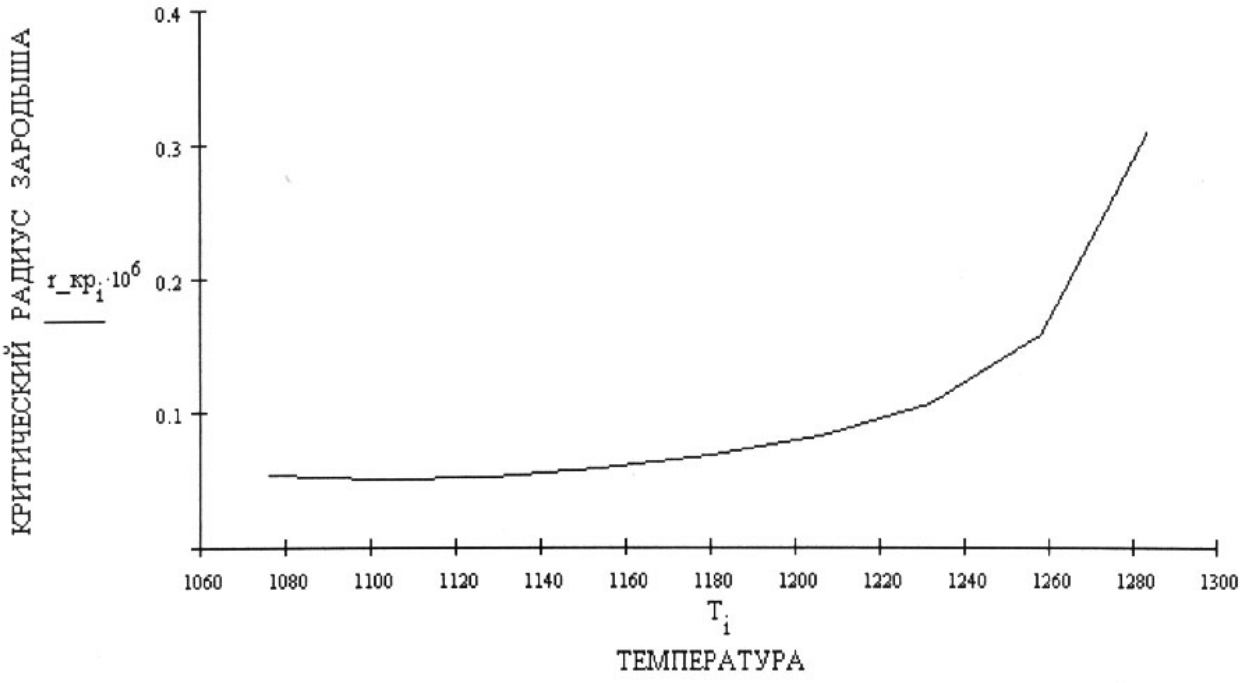


Рисунок Ж.5 – График зависимости критического радиуса зародыша $r_{кр}$ от температуры T

ПРИЛОЖЕНИЕ И

(обязательное)

К разделу 7 – Разработка десублиматора для высокообогащённого гексафторида урана

Таблица И.1 – Зависимость заполнения десублиматоров КИ и КО ГФУ от температуры стенок

№ п/п	Температуры стенок, t_m, t_x, ^{0}C	Продолжительность процесса, ч	Масса ГФУ в КИ, кг	Степень заполнения КИ, %	Увеличение массы ГФУ в КО, кг
1	+60, (–30)	18,1	64,7	34,9	8
2	+70, (–40)	20,7	62,2	33,6	21
3	+50, (–30)	29,8	111,0	59,5	9
4	+50, (–20)	31,8	124,9	67,5	3
5	+50, (–10)	33,9	130,3	70,4	6
6	+40, (–10)	40,9	157,4	85	7

Примечание. t_m – температура «тёплых» стенок;
t_x – температура «холодной» поверхности десублиматора

Таблица И.2 – Показания датчика гамма-излучения

Положение датчика на рисунке 7.19	Показания датчика, мВ				Примечание
	IV	III	II	I	
1	21	24	20	20	Масса ГФУ 27 кг; Продолжительность десублимации 6 ч
2	35	37	31	30	
3	47	52	52	48	
4	58	59	65	63	
5	62	65	73	63	
1	17	21	16	15	Масса ГФУ 32 кг; Продолжительность десублимации 8 ч
2	11	35	39	30	
3	46	52	55	42	
4	57	59	54	59	
5	55	58	58	54	
1	50	50	46	31	Масса ГФУ 94 кг; Продолжительность десублимации 23 ч
2	50	52	55	46	
3	52	53	67	54	
4	66	58	66	59	
5	61	57	58	59	
1	53	53	51	39	Масса ГФУ 123,4 кг; Продолжительность десублимации 31 ч
2	58	57	54	55	
3	59	57	61	61	
4	63	63	65	61	
5	58	57	58	62	

Окончание приложения И

Таблица И.3 – Расчётные толщины слоя ГФУ

Положение датчика на рисунке 7.19	Расчётная толщина слоя ГФУ, мм			
	h_4	h_3	h_2	h_1
1	2,3	2,6	2,2	2,2
2	3,8	4,0	3,3	3,2
3	5,1	5,6	5,6	5,2
4	6,3	6,4	7,0	6,8
5	6,7	7,0	7,4	6,8
1	1,3	2,0	1,1	9,0
2	1,0	4,7	5,4	3,7
3	6,7	7,8	8,4	6,0
4	8,7	9,1	8,1	9,1
5	8,0	8,9	8,9	8,1
1	5,0	15,0	14,0	8,2
2	5,0	16,4	17,6	4,0
3	6,4	17,0	22,2	17,2
4	1,8	18,7	21,8	18,1
5	9,9	18,3	18,7	18,1
1	1,2	21,2	20,4	15,6
2	3,2	22,8	21,6	22,0
3	3,6	22,8	24,4	24,4
4	5,2	25,2	26,0	24,4
5	3,2	22,8	23,2	24,8

Таблица И.4 – Зависимость заполнения десублиматоров КИ и КО ГФУ от температуры стенок при подаче парогазовой смеси в нижнюю часть десублиматора

№ п/п	Температуры стенок, $t_{т\,нар}$, $t_{т\,вн}$, t_x, ^{0}С	Продолжительность процесса, ч	Масса ГФУ в КИ, кг	Степень заполнения КИ, %	Прибыль массы ГФУ в КО, кг
1	+40, +40, минус 10	12,6	47,5	25,7	3
4	+65, +40, минус 20	29,1	107,8	58,3	7
6	+65, +60, минус 10	43,1	166,3	89,9	6

Примечание: $t_{т\,нар}$ – температура наружной «тёплой» стенки;
$t_{т\,вн}$ – температура внутренней «тёплой» стенки;
t_x – температура «холодной» поверхности десублиматора

ПРИЛОЖЕНИЕ К
(обязательное)

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ
ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
Открытое акционерное общество
«СИБИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»
(ОАО «СХК»)
СУБЛИМАТНЫЙ ЗАВОД (СЗ)

АКТ

«15»06.2009 № 60-02/ 4404
использования изобретения по патенту № 2244582

Заявка № **2001108204** от 26 марта 2001 г.

Авторы: Русаков И.Ю., Гущин А.А., Лазарчук В.В., Хохлов В.А., Белозёров Б.П.

Патентообладатель ОАО «СХК»

Название Сублимационный аппарат

Формула изобретения На отдельном листе

Место нахождения материалов изобретения ПИО ОАО «СХК»

Данное изобретение после проведенного испытания признано годным и с Июня 2009 г. используется на Сублиматном заводе в цехе № 53

Прибыль (или иной положительный эффект): Использование изобретения позволяет снизить расход криогенной жидкости на охлаждение оборудования и повысить степень улавливания гексафторида урана

Ответственность за дальнейшее использование возлагается на: начальника технологического участка цеха 53 – Н.Ю Кобзаря
должность, ф.и.о.

который обязан в случае прекращения использования изобретения поставить в известность инженера по изобретательству в течение 5 дней.

Тождественность использованного объекта и формулы указанного изобретения подтверждаю.

Главный инженер СЗ А.А. Матвеев

Ответственный за эксплуатацию Н.Ю. Кобзарь

Уполномоченный РИЗ М.Ю Черных

С началом промышленного использования ознакомлены авторы:

Гущин А.А. Русаков И.Ю 07.07.09

Лазарчук В.В. Белозёров Б.П.

Черных 550389
мч 1 02.06.2009
1- ТО, 1- цех 53, 1- ПТО СХК

ПРИЛОЖЕНИЕ Л
(обязательное)

СИБИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ
ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Акционерное общество
«СИБИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»
(АО «СХК»)
Курчатова ул., 1, г. Северск Томской обл., 636039
_____ № _____
Об использовании материалов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ
Технический директор АО «СХК»
_____ С.А. Котов
«____» _____ 2018 г.

А К Т

научно-технической комиссии о реализации научных положений докторской диссертации Русакова Игоря Юрьевича на тему «Сублимационные и десублимационные процессы фторидной технологии получения циркония, гафния, урана и их аппаратурное оформление»

Научно-техническая комиссия в составе председателя, главного специалиста производственно-технического отдела АО СХК, канд. физ.-мат. наук Крутых В.Н. и членов комиссии: руководителя проектного офиса АО СХК, канд. техн. наук Макасеева А.Ю. и главного эксперта проектного офиса АО СХК, д-ра техн. наук, Шамина В.И., констатирует, что диссертационная работа Русакова И.Ю., посвящённая исследованиям сублимационных и десублимационных процессов для фторидных технологий получения циркония, гафния, урана и их аппаратурному оформлению, по своему содержанию рассматривает вопросы научного и производственного характера, касающиеся фторидных технологий, неядерного, но актуального для атомной промышленности, направления и одного из ядерных, связанных с производством гексафторида урана, направлений, разрабатываемых АО «СХК».

Результаты диссертационной работы решают одну из важных задач по разработке технологии получения ядерно-чистых тетрафторидов циркония и гафния. Полученные автором физико-химические закономерности сублимации и десублимации тетрафторидов циркония и гафния позволили оптимизировать эти процессы и модернизировать технологическое оборудование. Результаты математического моделирования и исследований по десублимации паров высокообогащённого гексафторида урана в кольцевом десублиматоре с «тёплыми» стенками, использованы в сублиматном производстве АО «СХК». Степень десублимации высокообогащённого гексафторида урана в разработанном диссертантом десублиматоре на 15-20 % больше, чем в ранее действующих десублиматорах, что позволило значительно повысить производительность труда, сократить эксплуатационные издержки за счёт уменьшения расхода хладагента (жидкий азот) и безвозвратных потерь целевого продукта.

Председатель комиссии:

Главный специалист производственно-технического отдела АО СХК, канд. физ.-мат. наук — В.Н. Крутых

Члены комиссии:

Руководитель проектного офиса АО СХК, канд. техн. наук — А.Ю. Макасеев

Главный эксперт проектного офиса АО СХК, д-р техн. наук — В.И. Шамин

ПРИЛОЖЕНИЕ М
(обязательное)

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Северский технологический институт –
филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(СТИ НИЯУ МИФИ)

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель руководителя СТИ
НИЯУ МИФИ по учебной работе
В.А. Андреев
«15» октября 2018 г.

Справка

об использовании в учебном процессе результатов докторской диссертации Русакова Игоря Юрьевича на тему «Сублимационные и десублимационные процессы фторидной технологии получения циркония, гафния, урана и их аппаратурное оформление»

По результатам диссертационной работы разработаны учебные пособия «Основы конструирования и расчёта элементов оборудования отрасли», «Десублиматоры гексафторида урана», «Технология и оборудование процесса растворения оружейного урана», «Монтаж и ремонт оборудования предприятий химической и атомной промышленности», «Расчёт сублимационно-десублимационных аппаратов», «Расчёт скорости зародышеобразования, роста и осаждения частиц», которые в течение длительного времени используются в учебном процессе при подготовке магистров, специалистов и бакалавров направлений подготовки 14.04.02 – Ядерные физика и технологии, 18.05.02 – Химическая технология материалов современной энергетики и 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, что отражено в учебных программах дисциплин «Технологии и оборудование предприятий ядерного топливного цикла», «Оборудование производств редких элементов», «Химия и технология редких и рассеянных элементов и материалы на их основе», «Конструирование и расчёт элементов оборудования отрасли». Эти учебные пособия используются студентами также при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ, а выпускниками вузов – в своей практической деятельности.

Заведующий кафедрой
«Машины и аппараты химических
и атомных производств» СТИ НИЯУ МИФИ — Е.Ю.Карташов

Заведующий кафедрой
«Химия и технология материалов
современной энергетики» СТИ НИЯУ МИФИ — Н.Б.Молоков