

УДК 66.042+66.046+661.489

DOI: 10.17223/00213411/64/2-2/135

А.С. ФЕДИН, О.А. ОЖЕРЕЛЬЕВ

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СУБЛИМАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ

Представлены систематизация и анализ использования различных нагревательных устройств для нагрева порошков неорганических фторидов в лабораторном и промышленном сублиматорах с целью разработки высокопроизводительного сублимационного оборудования, в том числе для многоступенчатой глубокой безводной очистки. На примере испарения тетрафторида циркония, гексафторсиликата аммония и других фторидов рассмотрены возможные варианты модернизации оборудования с использованием современных нагревательных устройств и учетом агрессивности среды, интервала используемых температур, технологических требований. Обсуждение эффективности различных способов осуществления нагрева-сублимации основывалось на ранее опубликованных экспериментальных данных по безводной очистке фторидов от примесей 3d-переходных металлов.

**Ключевые слова:** нагрев порошков, сублимация, неорганический фторид, степень чистоты, поверхность испарения.

### Введение

Многими авторами в течение длительного времени проводились исследования сублимационной очистки неорганических фторидов, в частности изучались закономерности нагрева и сублимации тетрафторидов титана (ТФТ), циркония (ТФЦ) и гафния (ТФГ) от 3d-переходных металлов [1–6].

Целями исследований было:

- разработка высокопроизводительного сублимационного оборудования;
- разработка технологии и оборудования для глубокой многоступенчатой сублимационной очистки.

В 2004–2019 гг. авторами была проведена работа по систематизации результатов исследований сублимационной очистки ТФТ, ТФЦ и ТФГ и формированию физико-химической модели [7–9]. Для апробации и одновременного расширения физико-химической модели сублимационной очистки неорганических фторидов исследования были продолжены на гексафторсиликате аммония (ГФСА) [10–14].

В исследованиях сублимации применяли образцы ТФТ, ТФЦ, ТФГ и ГФСА, полученные безводным фторированием с использованием для синтеза первых трех фторидов, чаще всего элементного фтора, а для ГФСА – бифторида аммония. Образцы обладали разной степенью чистоты: с содержанием примесей в интервале от 30 до 0.001 мас. %.

Данная работа посвящена обобщению и анализу материалов по используемым системам нагрева порошков ТФТ, ТФЦ, ТФГ и ГФСА неорганических фторидов в оборудовании для их сублимационной очистки.

### Нагревательные устройства для нагрева тетрафторидов титана, циркония и гафния

Для всех трех фторидов характерна одна общая технологическая проблема, возникающая при их возгонке, – агрессивная фторидная среда. В связи с этим на практике никогда не применяют открытые нагревательные элементы и печь сублиматора всегда отделяется от внутреннего резервуара обечайкой, например, из никеля или стали 12Х18Н10Т.

На рис. 1 представлена схема лабораторной установки для исследования кинетики сублимации ТФЦ, ранее использованная в исследованиях процессов очистки тетрафторида циркония от гафния и других примесей [1]. Как видно на рис. 1, никелевый стакан с исследуемым образцом из смеси тетрафторидов циркония и гафния размещался на дно внутренней полости сублиматора, при этом нагревательный элемент отделялся никелевой обечайкой.

На рис. 2 представлена схема промышленного аппарата для сублимационной очистки ТФЦ. Несмотря на то, что в промышленности большее распространение получили сублиматоры с испарителями в виде тарелей, показанный на рис. 2 нагреватель являлся типовым как для сублиматоров со стаканом-испарителем, так и в тарельчатых сублимационных аппаратах [7–9].

В большинстве случаев, как показано на рис. 1 и 2, в качестве нагревательного элемента сублимационных аппаратов использовалась нихромовая спираль [3, 7], которая одновременно имеет повышенную жаропрочность, крипоустойчивость, пластичность и хорошо держит форму. В качестве печного наполнителя традиционно применялся шамот, в том числе в виде кладки шамотных кирпичей.

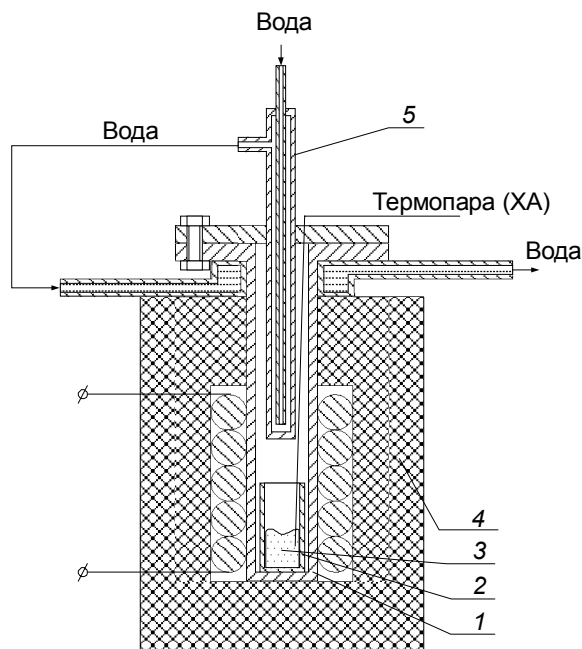


Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования кинетики сублимации: 1 – сублиматор; 2 – никелевый стакан; 3 – сублимируемый продукт; 4 – электропечь; 5 – конденсатор

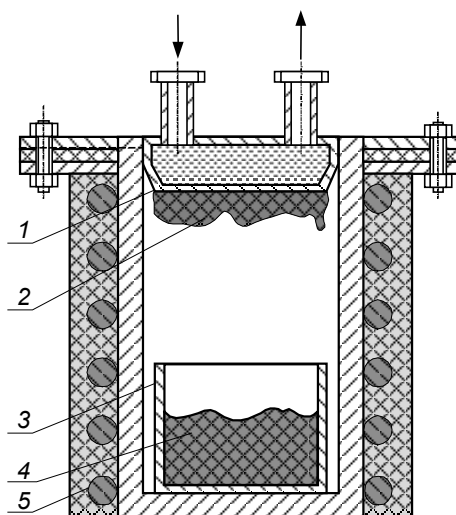


Рис. 2. Схема промышленного аппарата для сублимационной очистки ТФЦ: 1 – крышка-холодильник; 2 – десублимат; 3 – стакан-испаритель; 4 – исходный порошок; 5 – нагревательный элемент

Использование в качестве нагревательного элемента более дешевой фехральной спирали затруднительно в связи с достаточно высокой сложностью замены спирали в случае разрушения. Поскольку сублимация данных фторидов происходит при достаточно высоких температурах, то после первого же использования спираль становилась хрупкой и в случае ее разрыва для замены необходимо было практически полностью разбирать конструкцию аппарата, включая слой внешней теплоизоляции и печного наполнителя.

В связи с тем, что разрыв может возникать и при использовании нихромовой спирали, пространство получили также сублимационные аппараты с центральной нагревательной системой, в которых печь нагрева встроена в крышку аппарата (рис. 3) [3]. При разрыве спирали нагревателя в данных аппаратах достаточно было демонтировать и разобрать крышку-нагреватель, что требует существенно меньше затрат времени и усилий, чем если разбирать внешний кожух аппарата при ремонте внешнего нагревателя.

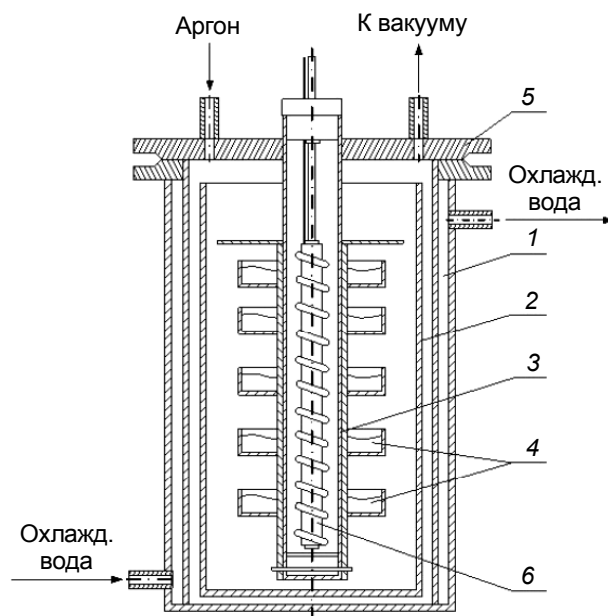


Рис. 3. Схема сублиматора с внутренним нагревателем: 1 – корпус; 2 – десублиматор; 3 – сублиматор; 4 – тарелки с очищаемым материалом; 5 – крышка аппарата; 6 – электронагреватель

В лабораторных исследованиях также применялись альтернативные источники нагрева, которые, однако, не получили в промышленности широкого распространения. Для примера на рис. 4 показана схема лабораторной установки сублимации ТФЦ с ВЧ-нагревом [7–8]. Для нагревания образца ТФЦ в лабораторной установке (рис. 4) использовался ВЧ-генератор, при этом образец размещался в центре установки в стеклоглеродном стакане. Как и в предыдущих случаях, агрессивная фторидная среда представляла основную сложность проведения процесса сублимационной очистки, в связи с чем сублимация проводилось в кварцевой трубке, внутрь которой и помещался стеклоглеродный стакан с образцами ТФЦ. Отличительной особенностью было также использование во время сублимации в качестве газа-носителя гелия, который одновременно создавал объемную десублимацию и препятствовал воздействию фторидной среды на кварцевую трубку и стеклоглеродный стакан.

Применение лабораторной установки сублимации ТФЦ с ВЧ-нагревом позволило получить образцы десублимата ТФЦ с существенно более высоким коэффициентом очистки от  $3d$ -переходных металлов. Однако сложности в изготовлении и хрупкость кварцевого сублиматора и стеклоглеродного испарителя весьма существенно затрудняют воспроизводство подобных сублиматоров до размеров, позволяющих использовать их в промышленном производстве.

Проведенные расчеты повышения производительности и качества продукта за счет применения параллельных и последовательных каскадов подобных сублиматоров с ВЧ-нагревом показали экономическую целесообразность только в случае получения продукта сверхвысокой чистоты. Возможность использования иных материалов для осуществления ВЧ-нагрева в сублиматорах со фторидной газовой средой требует дополнительных исследований.

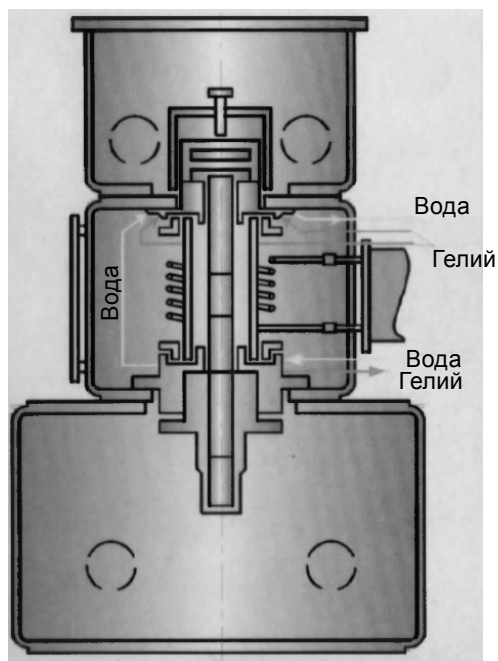


Рис. 4. Схема лабораторной установки сублимации ТФЦ с ВЧ-нагревом

#### Нагревательные устройства для нагрева гексафторосиликата аммония

Исследования закономерностей протекания сублимации ГФСА проводились на опытно-промышленной установке (рис. 5), состоящей из отдельных сублиматора и десублиматора, соединенных технологическим каналом [10–11, 14]. Материал аппаратов – алюмомagneзиевый сплав АМг1.

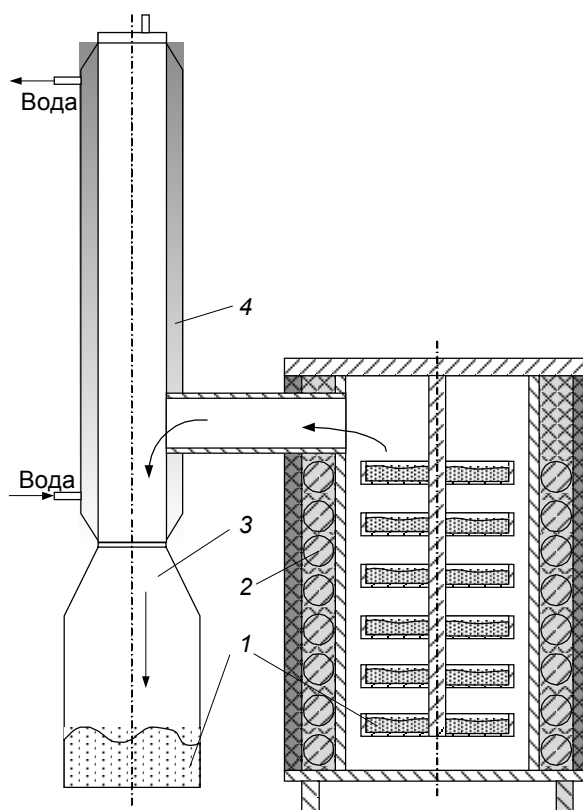


Рис. 5. Схема опытно-промышленной установки сублимационной очистки ГФСА: 1 – порошок гексафторосиликата аммония; 2 – печь; 3 – приемная емкость; 4 – холодильник-десублиматор

Сублиматор представлял собой цилиндрический аппарат периодического действия тарельчатого типа. Исходный порошок равномерно размещается на серии тарелок, которые для удобства загрузки и улучшения теплопроводности приварены к стержню, который, в свою очередь, приварен к крышке аппарата. Сублимированный ГФСА через технологический канал попадает в десублиматор – вертикальную цилиндрическую трубу, охлаждаемую через рубашку водой.

Опытные испытания установки показали, что даже в отсутствие конвективного газового потока в десублимации ГФСА преобладает объемный процесс [8], в то время как на поверхности нижней части холодильника десублимируется лишь незначительная часть.

Следует отметить, что проведенные исследования сублимации ГФСА [5] показали весьма низкий вклад конвекции в нагрев порошка ГФСА, в связи с чем практически весь нагрев осуществляется за счет теплопередачи. Более того, в случае использования для сублимационной очистки мелкогранулированного порошка образующийся газообразный сублимат ГФСА снижает эффект прогрева теплопередачей от испарителя, вероятно, за счет вскипания порошка и формирования своеобразной газообразной теплоизоляционной подушки, т.е. имеет место разновидность эффекта Лейденфроста [10].

По результатам исследований сублимации ГФСА авторы пришли к выводу о необходимости непосредственной фиксации испарителя к стенке нагревателя. То есть, например, при использовании внутреннего центрального нагревателя тарели-испарители должны быть приварены непосредственно к нему. Однако при использовании стакана-испарителя, размещающегося на дне аппарата, необходимо использовать внешний нагреватель, равномерно прогревающий стакан-испаритель.

### Использование современных устройств нагрева

Последние десятилетия все большее распространение в промышленных аппаратах, в том числе сублиматорах, получают патронные теплоэлектронагреватели (ТЭН). Патронный ТЭН состоит из металлического корпуса, резистивного провода, изоляции и контактных проводов (рис. 6) [15].

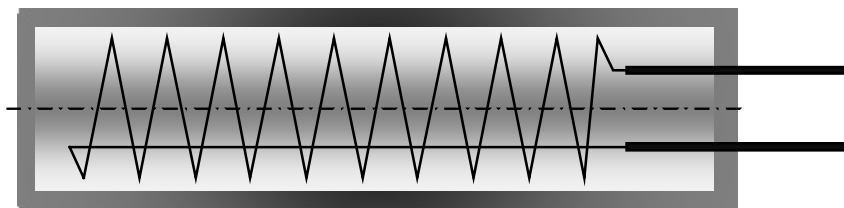


Рис. 6. Схема патронного ТЭН

Используемые в промышленности патронные ТЭН представляют собой прямые цилиндрические трубки, которые устанавливаются в специально изготовленные отверстия. Для монтажа патронных ТЭН в печной кладке сверлятся отверстия с использованием стандартных сверл соответствующего размера для нагревателя. Согласно стандартам сборки, диаметр тела нагревателя может составлять от 3 до 5 мм. Мощность патронника ограничена площадью рабочей поверхности, которая зависит от диаметра греющего элемента. Длина также зависит от диаметра и может составлять не менее 50 мм и не более 1300 мм.

Иногда в современных промышленных аппаратах также применяются системы нагрева, основанные на трубчатых нагревателях, в которых находится элемент высокого сопротивления из нихромовой проволоки, изолированный от металлического корпуса периклазом. В трубчатых нагревателях нагревательный элемент прикреплен к концу трубки, от которой отводятся штыри для внешнего подключения. Корпус патронных ТЭН и трубчатых нагревателей, как правило, изготавливается из сплава на основе никеля и нержавеющей стали. Стандартный патронный ТЭН комплектуется гибкой электропроводкой, прикрепленной к специальным штырям питания или отведенной снаружи частью изолированного обжимного соединения. Соединения стандартного трубчатого нагревателя осуществляют через резьбовые стержни или клеммы.

Применение в промышленных аппаратах в качестве нагревательных элементов патронных ТЭН и трубчатых нагревателей весьма существенно упрощает эксплуатацию данного оборудования, поскольку при выходе из строя одного из нагревательных элементов система нагрева, хотя и с меньшей производительностью, но продолжает работать. Кроме того, значительно упрощается и

ремонт системы нагрева, так как для этого достаточно просто заменить нагревательный элемент на новый.

В качестве современных элементов нагрева в аппаратах сублимационной очистки ТФЦ и ТФГ могут также использоваться кремнемолибденовые (дисилицид молибденовые) и карбидокремниевые нагреватели. В кремнемолибденовых нагревателях нагревательный элемент состоит из чистого дисилицида молибдена. Кремнемолибденовые нагреватели позволяют в печах достичь температуры до 1700 °С.

Карбидокремниевые нагреватели изготавливаются из порошка карбида кремния SiC, который практически не подвержен коррозии, не деформируется и не окисляется. Нагреватели из карбида кремния могут поддерживать температуры до 1450 °С и имеют долгий срок службы.

Вариантом улучшения систем нагрева также является применение современных теплоизоляционных материалов для печей и нагревательных элементов, например суперизола. Суперизол – пористый плотный теплоизоляционный материал, легко выдерживает температуру до 1000–1100 °С. Схемы теплоизоляции с использованием плит суперизола различной толщины приведены на рис. 7.

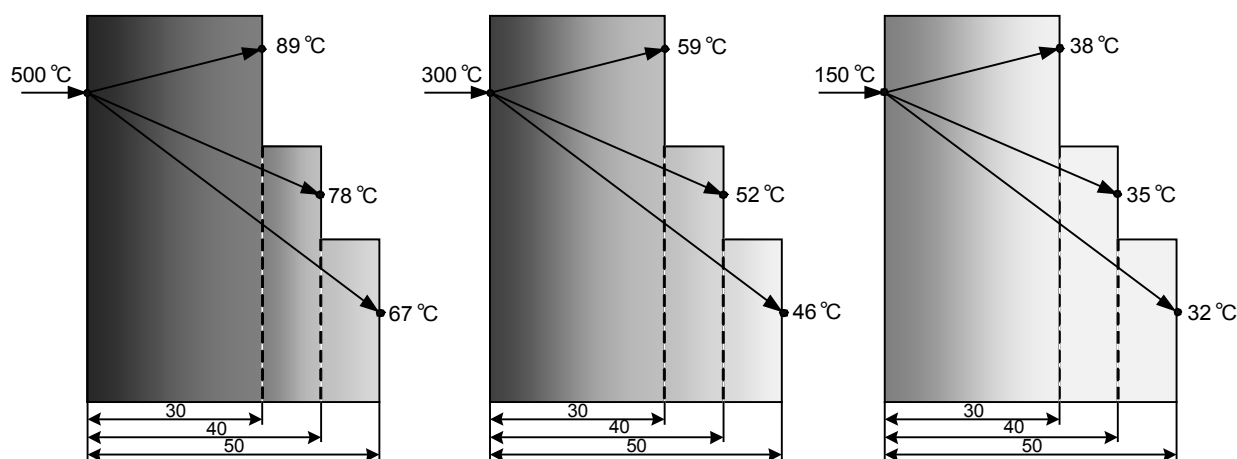


Рис. 7. Схемы теплоизоляции суперизолом

В связи с более низкими температурами сублимации ТФТ и ГФСА в качестве теплоизоляционного материала может также применяться асбокартон, который легко выдерживает температуру до 500 °С.

### Выводы

Анализ использования нагревательных устройств показал, что при проектировании печного оборудования для нагрева порошков ТФТ, ТФЦ, ТФГ и ГФСА (и других неорганических фторидов) в температурном интервале до 800–1000 °С целесообразно использовать патронные ТЭН. При этом для эффективного нагрева порошков испаритель (например, тарель) необходимо монтировать (припаивать, приваривать) непосредственно на нагревателе.

Разделение в сублимационном оборудовании зоны нагрева от зоны испарения приводит к значительному снижению скорости нагрева и повышает потерю тепла через теплоизоляцию, особенно при внешнем размещении нагревателя, что приводит к низкому КПД оборудования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Древаль А. Н. Исследование процессов очистки тетрафторида циркония от гафния и других примесей: дис. ... к.т.н. – Томск, 1982. – 222 с.
2. Федюнин В. А. Разработка безводных способов очистки тетрафторида циркония: дис. ... к.т.н. – Томск, 1984. – 214 с.
3. Буйновский А. С., Софронов В. Л., Русаков И. Ю. Расчет сублимационно-десублимационных аппаратов: учеб. пособие. – Томск: ТПИ, 1987. – 121 с.
4. Русаков И. Ю., Буйновский А. С., Софронов В. Л. Сублимационно-десублимационные процессы для фторидных технологий и их аппаратное оформление. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2015. – 230 с.
5. Русаков И. Ю. Сублимационные и десублимационные процессы фторидной технологии получения циркония, гафния, урана и их аппаратное оформление: дис. ... д.т.н. – Северск, 2019. – 370 с.

6. Бреховских М.Н., Федоров В.А. // Неорган. материалы. – 2014. – Т. 50. – № 12. – С. 1363–1368.
7. Ожерельев О.А., Федин А.С. Физико-химическая модель сублимационной очистки фторидов циркония, гафния, титана. – Северск: Изд-во СГТИ, 2004. – 125 с.
8. Ожерельев О.А. Сублимационная очистка фторидов циркония, гафния, титана от примесей 3d-переходных металлов. – Новосибирск: Наука, 2005. – 135 с.
9. Федин А.С., Ожерельев О.А. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 4/2. – С. 312–320.
10. Федин А.С. и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 23–27.
11. Федин А.С. и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 28–33.
12. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Марусова Е.Ю. // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49. – № 12. – С. 1943–1947.
13. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50. – № 2. – С. 192–196.
14. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 73–76.
15. Hegbom T. Integrating Electrical Heating Elements in Appliance Design. – N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1997. – 480 p.

Поступила в редакцию 20.10.2020.

Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Северск, Россия

**Федин** Андрей Сергеевич, соискатель СТИ НИЯУ «МИФИ», e-mail: fedinas333@mail.ru;

**Ожерельев** Олег Александрович, к.т.н., доцент СТИ НИЯУ «МИФИ», e-mail: ooasti@mail.ru.

*A.S. FEDIN, O.A. OZHERELYEV*

## USE OF VARIOUS HEATING DEVICES FOR THE SUBLIMATION OF INORGANIC FLUORIDES

The research have been carried out on the systematization and analysis of the use of various heating devices for heating inorganic fluoride powders in laboratory and industrial sublimators in order to develop high-performance sublimation equipment, including for multi-stage deep anhydrous cleaning as well. Evaporation of zirconium tetrafluoride, ammonium hexafluorosilicate and other fluorides under the influence of possible options for upgrading equipment using modern heating devices, the aggressiveness of the environment, the range of temperatures used, and technological requirements are considered. The discussion of the effectiveness of various methods of heating-sublimation was based on previously published experimental data on anhydrous purification of fluorides from impurities and anhydrous purification of fluorides from impurities of 3d-transition metals.

**Keywords:** heating of powders, sublimation, inorganic fluoride, degree of purity, evaporation surface.

Seversk Technological Institute National Research Nuclear University «МЭФИ», Seversk, Russia

**Fedin** Andrey Sergeevich, Postgraduate STI NRNU «МЭФИ», e-mail: fedinas333@mail.ru;

**Ozherelyev** Oleg Aleksandrovich, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor STI NRNU «МЭФИ», e-mail: ooasti@mail.ru.