

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СУБЛИМАЦИИ ТЕТРАФТОРИДА ЦИРКОНИЯ

*В.М.Ажжажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, Н.Н.Пилипенко, А.Р.Рябокоть
ИФТТМТ ННЦ ХФТИ, г.Харьков)*

*В.Н.Шишкин, Н.Д.Чеченев (ЖНТЦ, г.Желтые Воды),
А.П.Мухачев, К.А.Линдт, А.М.Лахов, В.И.Попов
ГНПП «Цирконий», г.Днепродзержинск,
М.П. Уманец Минтопэнерго Украины, г.Киев,
М.Л.Коцарь, В.И.Никонов ВНИИХТ, г. Москва*

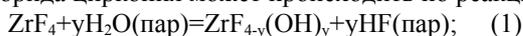
Для более полной реализации возможностей сублимации необходимо провести более детальное изучение физико-химических процессов, происходящих во время сублимации. В работе проанализированы существующие конструкции действующих аппаратов сублимации. Проведен анализ факторов, которые обуславливают эффективность системы откачки.

Фториды металлов нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Ведущими странами в производстве высокочистых фторидов являются США, Великобритания, Япония и Франция [1]. Они используются в качестве конструкционных оптических материалов, прозрачных в широкой области спектра, оптической керамики, активных сред для лазеров, твердых электролитов, тонкопленочных элементов, подложек полупроводниковых пленок, сцинтилляторов, а также люминесцентных и акустооптических материалов.

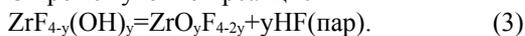
Тетрафторид циркония (ТФЦ) служит исходным продуктом для получения кальциетермического циркония. Качество полученного после восстановления металла определяется чистотой исходных продуктов – тетрафторида циркония и кальция, а также режимами и условиями проведения восстановительных плавок в вакууме. Сублимация тетрафторида циркония является наиболее эффективным методом снижения содержания металлических примесей и кислорода в тетрафториде циркония. Наиболее трудноудаляемой примесью является примесь железа, содержание которого не меняется и остается на одном уровне после трехкратной сублимации, что объясняется загрязняющим действием аппаратуры [2].

На сублимацию поступает ТФЦ после дегидратации моногидрата тетрафторида циркония. Он содержит определенное количество адсорбированных газов – азота, водорода, оксида углерода, а также воды и фтористого водорода. В процессе вакуумирования и нагрева исходного продукта при сублимации происходит интенсивное газовыделение вышеперечисленных компонентов из ТФЦ.

Взаимодействие с водой кристаллического тетрафторида циркония может происходить по реакциям:



С промежуточной реакцией



Свободная энергия каждой реакции определяется соотношением:

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + \Delta G_3, \quad \text{где } \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4)$$

Так как число газовых молекул одинаково для

каждой стороны реакции (1), то изменение энтропии будет мало, т.е. $\Delta S \approx 0$. С другой стороны, ΔS_2 и $\Delta S_3 > 0$. Схематическое изменение ΔG для трех реакций представлено на рис.1 [3].

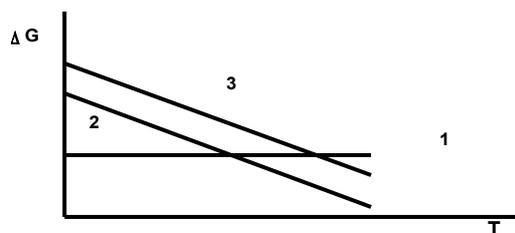


Рис.1. Зависимость свободной энергии ΔG от температуры для трех химических реакций (1), (2) и (3) [3]

Так как более вероятно прохождение реакций с меньшей величиной ΔG , то становится ясно, что при низких температурах будут протекать реакции типа (1), а при повышенных температурах реакции (2) и (3) соответственно. Взаимодействие усиливается при повышении температуры.

В работах [4,5] масс-спектрометрически была исследована адсорбция диоксида углерода на ТФЦ и влияние паров воды на этот процесс. Установлено, что в диапазоне температур 195...300 К средняя теплота адсорбции равна 15,4 кДж.моль⁻¹ без избытка паров воды, что по мнению авторов отвечает растворению диоксида углерода при неполном покрытии поверхности ТФЦ жидкой водой. При избытке паров воды эта величина возрастает и становится равной 20,8 кДж.моль⁻¹. Оценена средняя удельная поверхность кристаллов тетрафторида циркония, которая равна (0,35 ± 0,08) м².г⁻¹. Вычисленная из этих данных масса адсорбированного диоксида углерода при 298 К и атмосферном давлении 760 мм рт.ст. составляет 5,84·10⁻⁸ моль(СО₂)/м² на 1 г ТФЦ. Основным фактором в адсорбции диоксида углерода является его растворение в пленке воды, конденсированной на поверхности ТФЦ.

Отсюда становится важной роль воды адсорбированной на поверхности фторида. В работе [6]

была исследована адсорбция паров воды на ТФЦ. Величина массы адсорбированной воды при 25°C и относительной влажности 50% составляет для ТФЦ $3,8 \cdot 10^{-5}$ моль(H_2O)/ m^2 . Показано, что количество адсорбированной воды ТФЦ в течение первых 2...3 суток достигает промежуточного равновесного значения, близкого по величине его адсорбционной способности, найденной весовым методом. По истечении 10...12 суток скорость адсорбции резко возрастала, предельная равновесная величина адсорбционной способности вновь устанавливалась через 280-300 суток и количественно соответствовала моногидрату гидрооксифторида $Zr(OH)F_3 \cdot H_2O$ (расчетное увеличение массы 9,57 мас.%).

При дальнейшем использовании тетрафторида циркония для кальциетермического восстановления становится важным учет содержания в нем газовых примесей – азота, кислорода и воды. Обязательность учета вклада адсорбированных газов подтверждена обширным статистическим материалом по поведению азота при получении кальциетермических циркония и гафния [7]. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что содержание азота в продуктах плавки всегда выше его содержания в исходных материалах. Попадание кислорода во фторид циркония происходит из-за поглощения содержащихся в воздухе кислорода, диоксида углерода и воды. В дальнейшем весь кислород, содержащийся в ТФЦ, переходит в восстановленный металл. Были проведены исследования процессов поглощения и выделения газов из ТФЦ. На рис.2 приведено изменение массы несублимированного ТФЦ, находящегося в открытой посуде.

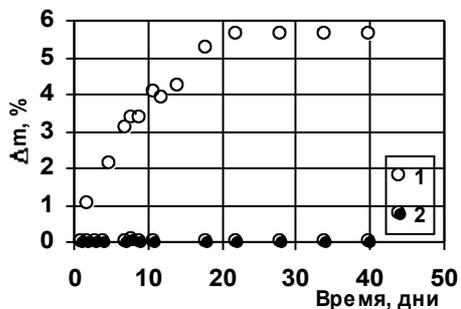


Рис.2 Изменение веса порошка ТФЦ при выдержке на воздухе в бюксах: 1- открытой, 2- закрытой

Приведенные выше данные показывают, что при комнатной температуре в атмосфере влажного воздуха фториды металлов взаимодействуют с парами воды. При этом в зависимости от химической природы фторида, его удельной поверхности, времени хранения, влажности и т. д. может наблюдаться наряду с поверхностной физической адсорбцией паров воды объемное их поглощение, а также гидролиз и гидратация. Высокочистые фториды металлов следует хранить в герметичных контейнерах со строго контролируемой инертной атмосферой.

При помещении ТФЦ в вакуумную камеру, откачки его до давления 10^{-1} Па и выдержки 12 часов изменение массы порошка ТФЦ составило около 1 %. Мелкодисперсный порошок ТФЦ содержит адсорбированные на поверхности пары воды и азота,

которые легко удаляются при выдержке порошка в вакууме.

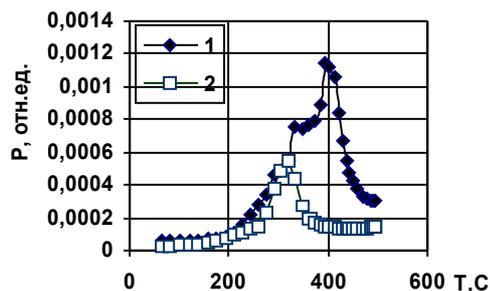


Рис.3. Изменение общего давления в камере при нагреве несублимированного (1) и сублимированного (2) ТФЦ

На рис.3 приведено изменение общего давления в камере при нагреве несублимированного и сублимированного ТФЦ. Спектры газовой выделенности из несублимированного ТФЦ в зависимости от температуры показаны на рис.4. В процессе нагрева ТФЦ в вакууме до температуры 300 °С из него начинает выделяться адсорбированные примеси (18, 28, 44 массы), а затем при дальнейшем нагреве начинают интенсивно удаляться фтористый водород в сочетании с водой (массы 20, 36, 38).

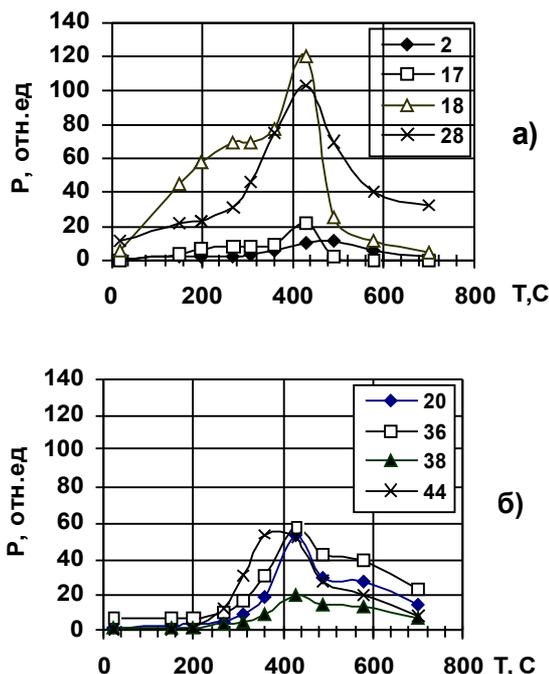


Рис.4. Спектры газовой выделенности из несублимированного ТФЦ при нагреве в вакууме: а)- 2, 17, 18 и 28 массы; б)- 20, 36, 38 и 44 массы

Видно, что характер изменения общего давления отражает механизмы выделения газов из тетрафторида при нагреве. Следует отметить, что количество выделившихся газов из сублимированного и несублимированного тетрафторида существенно отличается. Если из несублимированного ТФЦ выделяется от 1 до 2 мас.% газовых примесей, то из сублимированного ТФЦ выделяется от 0,1 до 0,5 мас.%.

На рис.5 приведено изменение общего давления в камере в зависимости от времени при быстром нагреве несублимированного и сублимированного ТФЦ до 550 °С. Видно, что процесс газовой выделении из несублимированного ТФЦ носит более сложный характер. Это, возможно, связано с большим содержанием в нем газовых примесей, а также выделением 36 (НFO) и 38 (HF·H₂O) масс из тетрафторида циркония (как сублимированного, так и несублимированного) в диапазоне температур от 400 до 500 °С связано с существованием у ТФЦ в этом температурном интервале фазового превращения. Таким образом, для получения сублимата с низким содержанием газовых примесей при проведении предварительного нагрева несублимированного ТФЦ в аппарате сублимации необходимо осуществлять наиболее полное удаление продуктов газовой выделении путем выдержки при температуре их максимального удаления.

При проектировании технологического сублимационного оборудования необходимо решать прежде всего такие задачи: получение качественного десублимата в нужном состоянии (структура, химический состав); обеспечение оптимальной скорости сублимации, обеспечивающей высокую производительность процесса без снижения качества продукта, увеличение съема продукта с единицы поверхности; снижение удельного потребления электроэнергии (выбор конструкции нагревателя); снижение трудозатрат на обслуживание процесса (загрузка исходного продукта, выгрузка остатка); обеспечение компактности оборудования и т.д.

Анализ научно-технической литературы показал, что сублимационное оборудование имеет разнообразное конструктивное оформление, что объясняется многообразием способов и условий сублимации. Известны такие способы проведения процессов сублимации [8,9]:

- сублимация в воздушной среде при атмосферном давлении;
- сублимация в токе инертного газа – носителя;
- сублимация при пониженном давлении.

В свою очередь сублимация продукта может происходить: с поверхности твердой фазы, с поверхности расплава, в движущемся газопылевом потоке, в псевдооживленном слое, зонная, фракционная, реакционная и т. д.

Многие сублимационные аппараты имеют внешние нагреватели [10-14], что удобно для эксплуатации и ремонта. Однако такая конструкция не является экономичной и требует больших затрат электроэнергии. Более выгодно использование установок с внутренним нагревательным элементом [15, 16], что позволяет резко повысить коэффициент полезного действия нагревательных элементов и снижает тепловые потери в окружающую среду.

В дистилляционных печах происходит частая смена режимов технологического процесса. В связи с этим технологический процесс не всегда ведется в оптимальном режиме, что значительно снижает эффективность эксплуатации оборудования. В работе [17] предложена модель цилиндрической вакуумной

дистилляционной печи, которая учитывает взаимосвязь различных видов тепло-массообмена. Анализ модели процесса позволяет из множества параметров выделить основные, которые определяют эффективность процесса дистилляции и качество продукта.

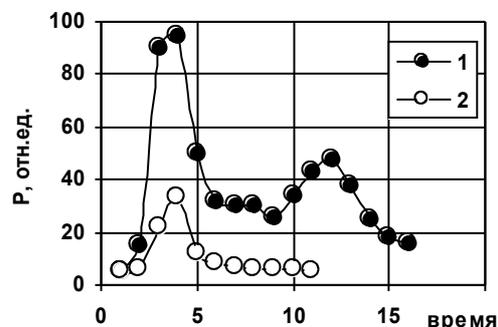


Рис.5. Изменение общего давления в камере в зависимости от времени при быстром нагреве несублимированного (1) и сублимированного (2) ТФЦ до 550°С

Важнейшими требованиями, предъявляемыми к сублимационной очистке тетрафторида циркония, являются: строгое регулирование температуры сублимации и десублимации, времени, скорости испарения, вакуумных условий. Максимально чистый продукт при вакуумной перегонке может быть получен лишь при степени сублимации не более 30%. Высокая интенсивность процесса с глубокой очисткой от рассматриваемых примесей возможна лишь при применении специальных конструкций. Например, при введении между сублиматором и десублиматором фильтра из циркониевой стружки или никеля [2]. Серьезной трудностью, сдерживающей получение высокочистого тетрафторида циркония, является осуществление выгрузки очищенного продукта без внесения дополнительных загрязнений, получение измельченного тетрафторида необходимого размера, его хранение перед процессом восстановления.

Повышение кратности сублимаций приводит к снижению коэффициентов разделения при уменьшении содержания примесей в тетрафториде. Это наблюдается как при простой вакуумной сублимации, так и при возгонке из расплава фторидов [2,22].

Высокая химическая агрессивность фторидов делает очень важным вопрос о выборе конструкционного материала для работы с ними и оценке его загрязняющего действия. Подбор материалов сублиматора и десублиматора – один из принципиальных вопросов. Они не должны взаимодействовать с рафинируемым веществом при рабочих температурах и не должны содержать летучие примеси, которые могут загрязнить сублимируемое вещество. Кроме того, материалы сублиматора и десублиматора должны обладать достаточно высокой термостойкостью, прочностью и жаропрочностью, а также технологичностью и невысокой стоимостью. Литературные данные по коррозионной стойкости материалов в среде фторидов ограничены и носят в основ-

ном качественный характер. Имеются сведения о взаимодействии тетрафторида циркония при нагревании со стенками контейнеров из железа и никеля [18,19]. Контейнер из тантала оказался более устойчивым. Определение коррозионной стойкости некоторых металлов и стеклоуглерода в среде тетрафторида циркония в процессе его сублимации в потоке инертного газа при 8000 °С проводили в [20]. Установлено, что скорость коррозии никеля составляет $5 \cdot 10^{-2}$ г/м²ч, и этот металл не может быть рекомендован в качестве конструкционного материала при глубокой очистке тетрафторида циркония, применяемого в волоконной оптике. Молибден, платина и стеклоуглерод обладают более высокой стойкостью. Для аппаратов сублимации ТФЦ, который идет для кальциетермического восстановления циркония, рекомендуется использовать никель, или наносить защитное никелевое покрытие [2].

Важным является вопрос об откачке аппарата сублимации, остаточного давления при проведении сублимации.

Анализ спектров остаточных газов при нагреве ТФЦ показал, что основными газами являются азот и оксид углерода, пары воды и фтористый водород, а также другие газы. Максимум газовыделения приходится на температуры 380...450 °С, (см рис.3...5). Азотная ловушка улавливает некоторое количество плавиковой кислоты (например, после одного нагрева до 550 °С ТФЦ из азотной ловушки сливают до одного литра конденсата плавиковой кислоты). Оставшаяся часть паров воды, фтористого водорода и других паров попадает в вакуумное масло, что ухудшает его свойства и, тем самым, работу вакуумных систем, что приводит к ухудшению качества сублимированного ТФЦ, к большому расходу вакуумного масла из-за его частой замены. Наличие откачиваемых газов твердых мелкодисперсных частиц ТФЦ, которые механически увлекаются газовым потоком из откачиваемого объема аппарата сублимации и осаждаются в вакуумпроводах и попадают в насосы, несмотря на существующие масляные ловушки. Отрицательное воздействие вышеперечисленных факторов снижает сроки службы вакуумного оборудования. В работе [21] исследованы различные конструкции вакуумных систем, а также применение различных механических, водокольцевых и бустерных насосов при вакуумной откачке аппаратов с парами химически активных газов.

Рекомендуется в системах вакуумной откачки сублимационных аппаратов тетрафторида циркония использовать безмасляные средства откачки, которые не боятся вредного воздействия паров плавиковой кислоты и мелкодисперсных частиц. Откачку проводить в два этапа. На первом этапе – при нагреве до 550 °С (при этом наблюдается наиболее интенсивное газовыделение паров плавиковой кислоты и мелкодисперсной пыли ТФЦ) откачку осуществлять водокольцевыми насосами, рабочей жидкостью которых является фторорганическое вещество. На втором этапе (дальнейший нагрев шихты до температуры сублимации и проведение сублимации) для повышения вакуума в реторте сублимации – откачку

осуществлять на базе механического бустера (насос Рутса, ДВН). Для увеличения эффективности работы этого насоса между ним и водокольцевым насосом установить жидкоструйный (газоструйный или пароструйный) насос. В вакуумной системе кроме пылеуловителя, рекомендуется установить низкотемпературный конденсатор с замкнутой системой подачи хладагента. Для снижения количества паров фтористого водорода на входе в насосы – последнюю ступень защиты основывать на химической ловушке.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н. Зверева, Современное состояние производства высокочистых фторидов металлов для волоконной оптики. *XI конференция по химии высокочистых веществ, 15-18 мая 2000 г. Нижний Новгород: Тезисы докладов.* 2000, с.70-71.
2. М.Л. Коцарь, Б.В. Батеев, В.Д. Федоров и др. Получение тетрафторида циркония и гафния высокой чистоты методом вакуумной сублимации // *Вопросы атомной науки и техники. Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике». 14-19 июня 1999 г. Крым, г.Алушта.* Харьков. 1999, с.20-21
3. G. Maze, V. Cardin, M. Poulain. Reduction of OH-absorption in Fluoride Glasses // *J. of lightwave Technology.* 1984, v.LT-2 No5, p.596-599.
4. И.Л. Агафонов, М.И. Манина, З.К. Борисова. Масс-спектрометрическое исследование адсорбции диоксида углерода на тетрафториде циркония // *Высокочистые вещества.* 1992, №4, с.69-76.
5. И.Л. Агафонов, М.И. Манина, З.К. Борисова. Масс-спектрометрическое исследование влияния паров воды на адсорбцию диоксида углерода на тетрафториде циркония // Там же. С.77-79.
6. Г.К. Борисов, С.Л. Вершинин, С.Г. Чугунова, М.Ф. Чурбанов. Адсорбция паров воды на фторидах натрия, лантана и циркония // Там же, 1993, №4, с.75-81.
7. М.Л. Коцарь, В.М. Ажажа, М.И. Борисов и др. Получение чистых циркония и гафния // Там же 1992, №4, с.85-92.
8. А.Т. Горелик, А.В. Амитин. *Десублимация в химической промышленности.* М.: "Химия", 1986.
9. К.П. Шумский. *Вакуумные аппараты и приборы химического машиностроения.* М.: "Машиностроение", 1974, с.574.
10. S. Mitachi, Y. Terunuma, Y. Ohishi et Tokahashi S. Reduction of impurities in Fluoride Glass Optical Fiber // *Jap. J. Of Applied Physic.* 1983, v. 22, № 8, p.537- 538.
11. А.С. Буйновский, А.Н. Кузнецов, В.Л. Сафронов. *Сублимационный испаритель:* А.с. №4467237/31-26 от 26.07.88. SU 1579516 А1, В 01 D 7/00. Оpubл.23.07.90. Бюл.№27.
12. Пат. 2824248 ФРГ, МКИ³ В01 D 7/00. *Способ очистки химически сырых продуктов путем непрерывной вакуумной сублимации.* Оpubл.01.04.82. Бюл.№16.
13. И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, А.И. Карелин и

- др. *Сублиматор*: А.с. №4310362/31-26 от 13.07.87. SU 1560258 A1, В 01 D 7/00. Оpubл.30.04.90. Бюл.№16.
14. И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, А.И. Карелин и др. *Сублимационный аппарат*: А.с. №4282073/31-26 от 13.07.87. SU 1517974 A1, В 01 D 7/00. Оpubл.30.10.89. Бюл.№40.
 15. А.С. Буйновский, И.Ю. Русаков, В.Л. Сафронов и др. *Сублимационный вакуумный аппарат для глубокой очистки веществ*: А.с. №4721483/26 от 24.07.89. SU 1818130 A1, В 01D 7/00. Оpubл.30.05.93. Бюл.№20.
 16. А.С. Микулинский, А.П. Селянский, И.Е. Сипейко и др. Печь с внутренними нагревателями, расположенными в шихте, для получения щелочных или щелочноземельных металлов *Применение вакуума в металлургии*. М.: Из-во Академии наук СССР, 1963, с.207-212.
 17. В.С. Чердниченко, Г.П. Еременко Тепловое поле и теплоперенос в вакуумных дистилляционных печах. *Процессы цветной металлургии при низких давлениях*. М.: "Наука", 1983, с.151-156.
 18. Г.Г. Девярых, И.В. Филимонов. Получение высокочистых фторидов для волоконной оптики // *Высокочистые вещества*. 1989, №5, с.35-42.
 19. M. Fukutomi, J.D. Corbett // *J. Less-Common Metals*. 1977, v.55, N1, p.125
 20. Г.Л. Мурский, А.М. Гарбар, А.В. Логинов и др.// *Высокочистые вещества*. 1987, №1, с.91.
 21. А.П. Яценко, А.Е. Андреев, А.Я. Дейнека. Проблемы использования вакуума в производстве губчатого титана // *Труды украинского вакуумного общества*. 1995, т.1, с.249-252.
 22. О.А. Ожерельев, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, В.А. Федюнин. Очистка тетрафторида циркония перегонкой из расплава системы ZrF_4-NaF в вакууме// *Высокочистые вещества*. 1994, №4, с.139-143.