

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ОБОРУДОВАНИЯ СУБЛИМАЦИИ ТЕТРАФТОРИДА ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

В.М. Ажжжа, Ю.П. Бобров, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко, А.Р. Рябоконт, К.А. Линдт, В.И. Попов*, А.М. Лахов*, А.Ф. Болков*, К.Г. Ищенко*, В.Н. Шишкин*, Н.Д. Чеченев*, А.Н. Пузырьков**

Институт физики твердого тела материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ, г. Харьков;

** ГНПП «Цирконий», г. Днепродзержинск, Украина*

Тetraфториды циркония и гафния являются исходным продуктом для получения методом кальциетермического восстановления металлического циркония и гафния. Для их рафинирования от примесей внедрения применяется процесс сублимации, совершенствуя который, необходимо знать, какие газовые примеси выделяются из фторидов при нагреве в вакууме. Проведены исследование газовой выделенности из тетрафторидов циркония и гафния и расчет прогресса слоя шихты при различных схемах расположения нагревателей в реторте сублиматора. Предложена схема вакуумной откачки сублиматора.

Фториды металлов нашли широкое применение в различных областях науки и техники. 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. Ведущими странами в производстве высокочистых фторидов являются США, Великобритания, Япония и Франция [1].

Высокочистый тетрафторид циркония применяется в качестве одной из составляющих в волоконной оптике. Кроме того, тетрафторид циркония (ТФЦ) служит исходным продуктом для получения электролитического и кальциетермического циркония. Качество полученного после кальциетермического восстановления металла (циркония, гафния) определяется чистотой исходных продуктов – тетрафторида циркония и кальция, а также режимами и условиями проведения восстановительных и рафинировочных плавок. Экспериментальные данные восстановительных плавок циркония свидетельствуют о том, что содержание азота, кислорода в продуктах восстановления всегда выше их содержания в исходных материалах. Поэтому становится важным снижение содержания в исходных продуктах 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].

Сублимация тетрафторида циркония является наиболее эффективным методом снижения содержания металлических примесей и кислорода в тетрафториде циркония. Наиболее трудноудаляемой примесью является железо, содержание которого не меняется и остается на одном уровне после трехкратной сублимации, что объясняется загрязняющим действием аппаратуры [2].

Исходные вещества. ТФЦ после дегидратации моногидрата тетрафторида циркония содержит адсорбированные и растворенные газы – азот, водород, оксид углерода, а также остатки воды и фтористого водорода. Попадание примесей во фторид циркония может происходить из-за поглощения из воздуха кислорода, диоксида углерода и воды. В дальнейшем весь кислород и азот, содержащиеся в ТФЦ, переходят в восстановленный металл. 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 [3, 5-7].

Газовыделение. Были проведены исследования процессов поглощения и выделения газов из ТФЦ и тетрафторид гафния (ТФГ). Мелкодисперсный порошок фторида содержит адсорбированные на поверхности пары воды и азота, которые легко удаляются при его выдержке в вакууме. Нахождение порошка ТФЦ в вакууме 10^{-1} Па при комнатной температуре в течение 12 ч приводит к уменьшению его массы до 1% в результате удаления легко связанной влаги. Более полного удаления газовых примесей из фторидов можно добиться при нагреве в вакууме [23, 25].

На рис. 1 показано изменение общего давления в камере при нагреве несублимированного и сублимированного ТФЦ и ТФГ. Следует отметить, что количество выделившихся газов из сублимированного и несублимированного тетрафторида циркония и гафния существенно отличается. Из несублимированных тетрафторидов выделяется большее количество газообразных примесей (до 3 мас.%), чем из сублимированных (до 0,5 мас.%). Максимум на кривых изменения общего давления при повышении температуры у несублимируемого тетрафторида

приблизительно на сто градусов выше, чем у сублимированного. Это наблюдается при газовой выделении как из тетрафторида циркония, так и гафния.

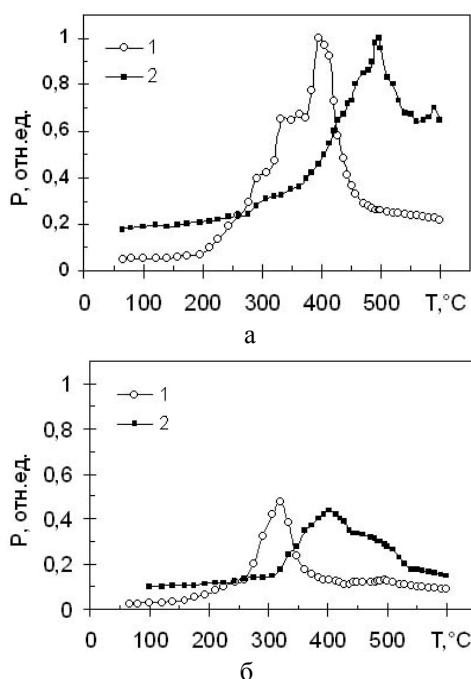


Рис. 1. Изменение общего давления в камере при нагреве несублимированного (а) и сублимированного (б) ТФЦ (1) и ТФГ (2)

Отличие в обезгаживании тетрафторида циркония и гафния заключается в сдвиге кривых изменения общего давления при нагреве ТФГ в сторону более высоких температур относительно кривых для ТФЦ. Спектры выделения различных газов из несублимированного ТФЦ в зависимости от температуры показаны на рис. 2.

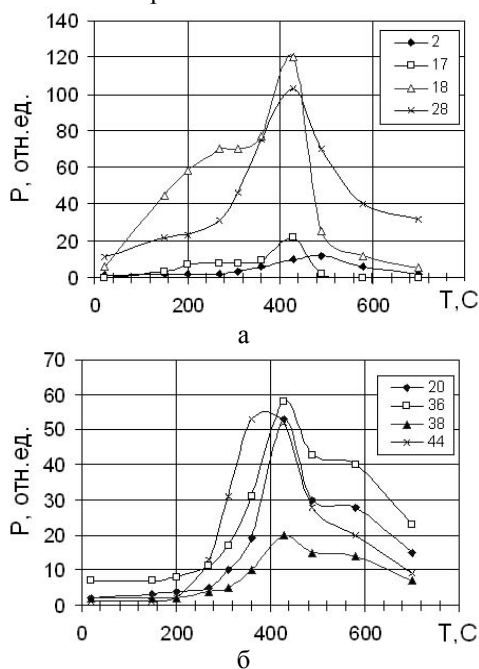


Рис. 2. Спектры газовой выделении из несублимированного ТФЦ при нагреве в вакууме:

а – массовые числа 2, 17, 18 и 28; б – массовые числа 20, 36, 38 и 44

В процессе нагрева ТФЦ в вакууме до температуры 300 °С из него выделяются следующие газовые примеси: водяной пар (массовое число 18), азот и оксид углерода (массовое число 28), а также диоксид углерода (массовое число 44). Согласно [24], температура 300 °С соответствует началу термического разложения гидрата тетрафторида циркония. При дальнейшем нагреве порошка ТФЦ из него начинают интенсивно удаляться фтористый водород в сочетании с водой (массовые числа 20, 36, 38). Следовательно, характер изменения общего давления отражает механизмы выделения газов из тетрафторида при нагреве. Основной пик газовой выделении из несублимированного тетрафторида связан с удалением группы примесей с массовыми числами 20, 36, 38. После сублимации общее количество этих примесей в сублимированном продукте значительно уменьшается, а основной пик газовой выделении из сублимированного тетрафторида, в основном, связан с удалением воды. При этом не существует принципиальной разницы в характере газовой выделении из тетрафторидов циркония и гафния.

Процентный состав примесей с различными массами, выделившихся из несублимированных ТФЦ и ТФГ при нагреве в вакууме в диапазоне температур 20...600 °С, показан на рис. 3.

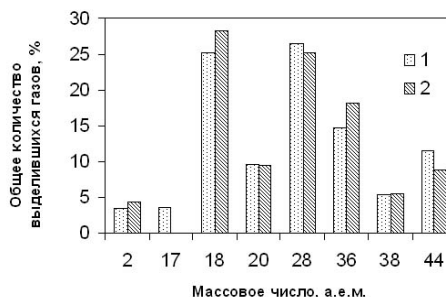


Рис. 3. Процентное содержание выделившихся газов с различными массами из несублимированных ТФЦ (1) и ТФГ (2) в диапазоне температур 20...600 °С

Сравнивая нормированный состав газов, выделяющийся из грязного несублимированного тетрафторида, с составом газов, который выделяется из сублимированных тетрафторидов, можно видеть, что доля воды, оксида углерода и фторсодержащих примесей у несублимированных продуктов составляет приблизительно 25%. Основной газовой примесью, выделяющейся из сублимированного тетрафторида, является вода (рис. 4).

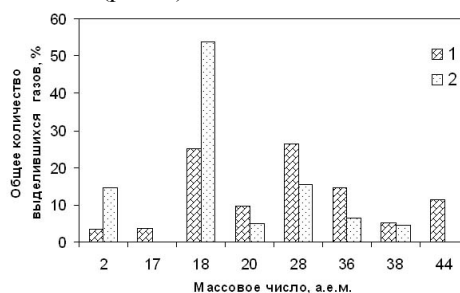


Рис. 4. Процентное содержание выделившихся газов с различными массами из несублимированного (1) и сублимированного (2) ТФЦ в диапазоне температур 20...500 °С

Исследование поглощения энергии при нагреве несублимированного и сублимированного тетрафторида циркония (рис. 5) показало, что при нагреве несублимированного тетрафторида циркония имеется большой пик поглощения энергии при температуре около 330 °С, что, по всей видимости, связано с выделением воды (массовое число 18) [25]. Это подтверждает данные по газовыделению из ТФЦ (см. рис. 1, 2).

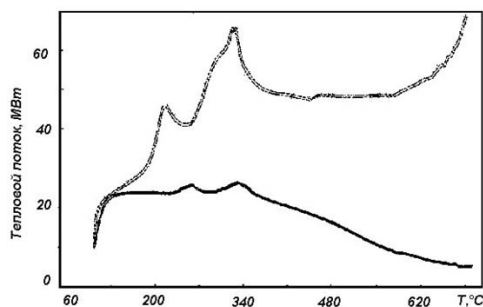


Рис. 5. Поглощение энергии при нагреве несублимированного (1) и сублимированного (2) тетрафторида циркония

Оборудование. При проектировании сублимационного оборудования необходимо решать прежде всего такие задачи: получение качественного десублимата в нужном состоянии (структура, химический состав) и 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. [8, 9].

Нагрев шихты. 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 [15-17], что позволяет резко повысить коэффициент полезного действия нагревательных элементов и снижает тепловые потери в окружающую среду. В дистилляционных печах имеет место частая смена режимов технологического процесса. В связи с этим технологический процесс не всегда ведется в оптимальном режиме, что значительно снижает эффективность эксплуатации оборудования.

Были проанализированы различные конструкции нагревателей реторты сублиматора. Промоделировано распределение температуры внутри шихты при различных видах нагрева – наружном и комбини-

рованном – наружный + внутренний. Процесс нагрева реторты является нестационарным процессом теплопередачи. Условия нагрева ввиду большого количества переменных (температура в печи, коэффициент теплоотдачи, физические свойства нагреваемой массы, распределение температуры по сечению и др.) очень трудно описать аналитически. Поэтому для решения этой задачи были применены численные методы расчета, в которых фактически непрерывный процесс нагрева был заменен ступенчатым по длине нагреваемого изделия. В расчете нагрева шихты в сублиматоре в тепловом балансе не были учтены процессы дегазации, сублимации, фазовые переходы и др. ввиду большой сложности физических процессов. Расчет проводился для нагрева шихты наружным нагревателем (рис. 6), а также при использовании комбинированной системы нагрева – наружный + внутренний.

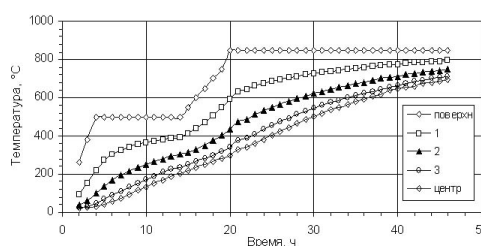


Рис. 6. Расчетные данные по изменению температуры шихты ТФЦ на поверхности, в точках 1, 2, 3 и в центре реторты (см. рис. 7) – при наружном нагреве

Схема расположения точек внутри сублиматора, для которых были проведены расчеты температурных полей, изображена на рис. 7.

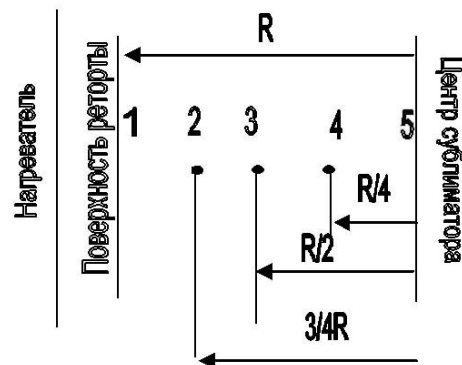


Рис. 7. Схема расположения точек внутри сублиматора, для которых были проведены расчеты температурных полей

Изменение температуры внутри реторты сублимации после нагрева ее наружной стенки в течение 0...45 ч в различных контрольных точках приведено на рис. 8.

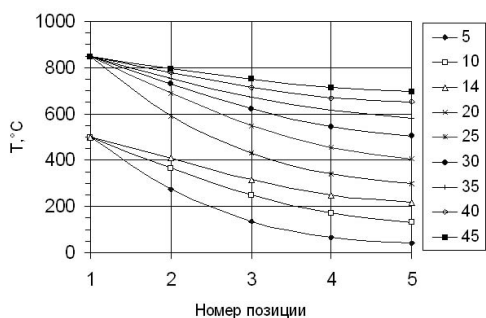


Рис. 8. Изменение температуры внутри реторты сублимации после нагрева наружной стенки реторты в течение 0...45 ч

Зависимость степени обезгаживания шихты ТФЦ в реторте сублиматора от времени отжига при использовании внешнего нагревателя реторты показана на рис. 9.

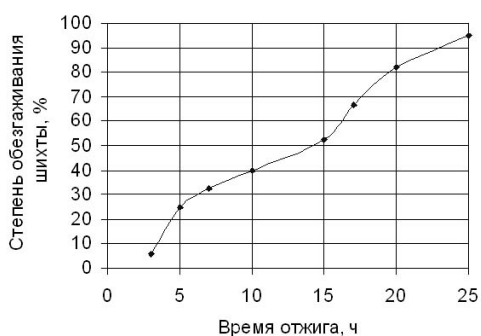


Рис. 9. Зависимость степени обезгаживания шихты ТФЦ в реторте сублиматора от времени отжига при наружном способе прогрева реторты

Из этого рисунка следует, что обезгаживание шихты носит длительный характер. При достижении температуры стенок реторты сублиматора 850 °С через 20 ч отжига обезгазилось только 80 % шихты, а это означает, что процесс сублимации идет параллельно с обезгаживанием, что не может не сказаться на качестве сублимированного ТФЦ. Использование комбинированной системы нагрева – наружный нагреватель + внутренний показало, что уже через 12 ч нагрева шихта равномерно прогреется до 600 °С, как следует из рис. 10. Это позволит сократить время прогрева для обезгаживания шихты и начать процесс сублимации в хороших вакуумных условиях.

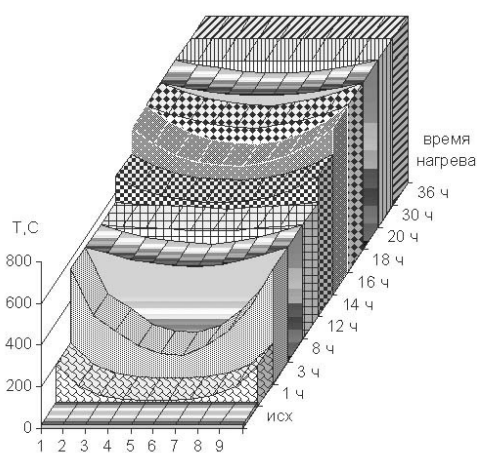


Рис. 10. Расчетное распределение температур в шихте при использовании внешнего и наружного нагревателя

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 ТФЦ, является осуществление выгрузки очищенного продукта без внесения дополнительных загрязнений, получение измельченного тетрафторида необходимого размера, его хранение перед процессом восстановления.

Материал конденсатора и реторты. 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. Он не должен взаимодействовать с рафинируемым веществом при рабочих температурах и 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 основном 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 стеклогуглерода в среде тетрафторида циркония в процессе его сублимации в потоке инертного газа при 800 °С проводили в

[20]. Установлено, что скорость коррозии никеля составляет $5 \cdot 10^{-2}$ г/(м²·ч), и этот металл не может быть рекомендован в качестве конструкционного материала при глубокой очистке тетрафорида 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 нанести защитное никелевое покрытие [2].

Вакуумная система откачки сублиматора. Важным является вопрос об откачке аппарата сублимации при проведении обезгаживания шихты, сублимации, контроля давления остаточных газов при этом. 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 350...550 °С (см. рис. 1 и 2). Таким образом, при прогреве ТФЦ от 20 до 600 °С вакуумная система установки сублиматора должна откачивать следующие газы: водород ~5%, пары воды ~25%, СО+N₂ ~26%, СО₂ ~10%, фторсодержащие компоненты с массовыми числами 20, 36, 38 в сумме ~30%. Кроме того, в первоначальном потоке газа при откачке захватывается мелкодисперсная пыль ТФЦ. Поэтому для защиты вакуумных насосов на этом этапе необходимы защитные фильтры и улавливающие ловушки. Например, азотная ловушка осаждает на себе некоторое количество плавиковой кислоты (после одного нагрева до 550 °С одной тонны ТФЦ из азотной ловушки сливают до одного литра конденсата плавиковой кислоты). Оставшаяся часть паров воды, фтористого водорода и других паров попадает в вакуумное масло, ухудшая его свойства и тем самым работу вакуумных систем, что в конечном итоге приводит к ухудшению качества сублимированного ТФЦ, к большому расходу вакуумного масла из-за его частой замены. Наличие в откачиваемых газах твердых мелкодисперсных частиц ТФЦ, которые механически увлекаются газовым потоком из откачиваемого объема аппарата сублимации, 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 тетрафорида циркония использовать безмасляные средства откачки, которые не боятся вредного воздействия паров плавиковой кислоты и мелкодисперсных частиц. Схема вакуумной откачки сублиматора изображена на рис. 11.

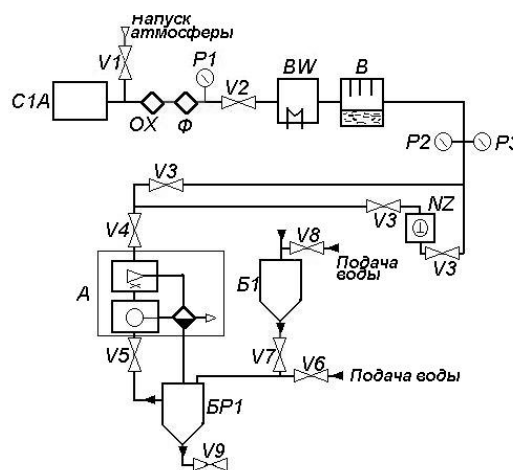


Рис. 11. Вакуумная система откачки сублиматора: Б1 – бак щелочи; БР1 – бак-реактор; С1А – камера рабочая (реторта); В – ловушка химическая; ВВ – конденсатор; Ф – фильтр инерционный; Р1 – манометр жидкостный; Р2 – вакууметр ЭКВ-IV; Р3 – преобразователь манометрический ПМТ6-3; V1 – клапан вакуумный; V2 – задвижка; V3, V4 – затвор вакуумный; V5...V8 – вентиль запорный; V9 – вентиль; А – агрегат водокольцевой с эжектором 2ВВН1-6; NZ – насос двухроторный вакуумный 2ДВН-500; ОХ – газоохладитель

Откачку следует проводить в два этапа. На первом этапе – нагреве до 550 °С (при этом наблюдается наиболее интенсивное газовыделение паров плавиковой кислоты и мелкодисперсной пыли ТФЦ) откачка осуществляется 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 откачка осуществляется на базе механического бустера (насос Рутса, ДВН).

Для увеличения эффективности работы этого насоса между ним и водокольцевым насосом необходимо 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 последняя ступень защиты основывается на химической ловушке.

ВЫВОДЫ

Исследовано газовыделение в вакууме из тетрафорида циркония и гафния до и после сублимации. Основное выделение газов из тетрафорида приходится на температуры 300...500 °С.

Проанализировано распределение температуры в шихте внутри реторты сублиматора при использовании наружного и комбинированного (наружный + внутренний) нагревателей. Показано, что последняя конструкция нагревателей обеспечивает более равномерный нагрев шихты.

Предложена схема вакуумной откачки реторты сублиматора.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н. Зверева. Современное состояние производства высокоочищенных фторидов металлов для волоконной оптики // *XI Конференция по химии высокоочищенных веществ, 15-18 мая 2000 г.* Нижний Новгород, с. 70–71.
2. М.Л. Коцарь, Б.В. Батеев, В.Д. Федоров, К.А. Линдт, А.П. Мухачев. Получение тетрафторида циркония и гафния высокой чистоты методом вакуумной сублимации // *Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике», 14-19 июня 1999 г., Крым, г. Алушта*, 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, N5, p. 596–599.
4. И.Л. Агафонов, М.И. Манина, З.К. Борисова. Масс-спектрометрическое исследование адсорбции диоксида углерода на тетрафториде циркония // *Высокоочищенные 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 // *Высокоочищенные вещества*. 1992, №4, 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 // *Высокоочищенные вещества*. 1993, №4, с. 75–81.
7. М.Л. Коцарь, В.М. Ажажа, М.И. Борисов и др. Получение чистых циркония и гафния // *Высокоочищенные вещества*. 1992, №4, с. 85–92.
8. А.Т. Горелик, А.В. Амитин. *Десублимация в химической промышленности*. М.: «Химия», 1986, 272 с.
9. К.П. Шумский. *Вакуумные аппараты и приборы химического машиностроения*. М.: «Машиностроение», 1974, 574 с.
10. S. Mitachi, Y. Terunuma, Y. Ohishi, S. Tokahashi. Reduction of impurities in Fluoride Glass Optical Fiber // *Jap. J. of Applied Physic.* 1983, v. 22, N8, p. L537–L538.
11. А.с. №4467237/31-26 от 26.07.88. SU 1579516 A1, В 01 D 7/00. *Сублимационный испаритель* /А.С. Буйновский, А.Н. Кузнецов, В.Л. Сафронов. Оpubл. 23.07.90. Бюл. №27.
12. Пат. 2824248 ФРГ, МКИ³ В01 D 7/00. *Способ очистки химически сырых продуктов путем непрерывной вакуумной сублимацией* // Оpubл. 01.04.82. Бюл. №16
13. А.с. №4310362/31-26 от 13.07.87. SU 1560258 A1, В 01 D 7/00. *Сублиматор*. /Ю. Русаков, А.С. Буйновский, А.И. Карелин, Ю.Ф. Коровин, А.Н. Кузнецов, А.П. Мухачев, В.Л. Сафронов // Оpubл. 30.04.90. Бюл. №16И
14. А.с. №4282073/31-26 от 13.07.87. SU 1517974 A1, В 01 D 7/00. *Сублимационный аппарат* /И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, А.И. Карелин, Ю.Ф. Коровин, А.Н. Кузнецов, А.П. Мухачев, В.Л. Сафронов // Оpubл. 30.10.89. Бюл. №40
15. А.с. №4721483/26 от 24.07.89. SU 1818130 A1, В 01D 7/00. *Сублимационный вакуумный аппарат для глубокой очистки веществ* /А.С. Буйновский, И.Ю. Русаков, В.Л. Сафронов, Л.А. Шерстнева, А.Н. Кузнецов, А.П. Мухачев, А.М. Лахов, В.И. Карпенченков // 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. Чередниченко, 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. Девятых, И.В. Филимонов. Получение высокоочищенных фторидов для волоконной оптики // *Высокоочищенные вещества*. 1989, №5, с. 35–42.
19. М. 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. // *Высокоочищенные 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*. Т.1. 1995, с. 249–252.
22. О.А. Ожерельев, А.С. Буйновский, В.Л. Софронюк, В.А. Федюнин. Очистка тетрафторида циркония перегонкой из расплава системы ZrF_4-NaF в вакууме // *Высокоочищенные вещества*. 1994, №4, с. 139–143.
23. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко и др. Анализ процессов сублимации тетрафторида циркония // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (78)*. 2000, №4, с. 93–97.
24. M.W. Moore, S.F. Carter, P.W. France, J.R. Williams. Образование гидратов при синтезе неорганических фторидов // *Фторидное волокно*. М.: ВНИИХТ, 1991, в. 4, с. 257–266.
25. В.М. Ажажа, Ю.П. Бобров, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко, Л.В. Онищенко. Исследование состава газовой фазы в камере сублимации при нагреве тетрафторидов циркония и гафния // *Получение высокоочищенных металлов и сплавов*. Харьков, 2002, с. 13–16.

ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ І УСТАТКУВАННЯ СУБЛІМАЦІЇ ТЕТРАФТОРИДУ ЦИРКОНІЮ І ГАФНІЮ

В.М. Ажажа, Ю.П. Бобров, П.Н. В'югов, С.Д. Лавриненко, М.М. Пилипенко, А.Р. Рябоконт, К.А. Линдт, В.І. Попов, О.М. Лахов, О.Ф. Болков, К.Г. Іщенко, В.М. Шишкін, М.Д. Чеченєв, А.Н. Пузирьков

Тетрафториди цирконію і гафнію є вихідним продуктом для отримання металевого цирконію і гафнію методом кальцієтермічного відновлення. Процес сублимації застосовується для їх рафінування від домішок проникнення. Для його вдосконалення необхідно знати, які газові домішки виділяються із фторидів при нагріві у вакуумі. Досліджено газовиділення із тетрафторидів цирконію і гафнію. Проведено розрахунок прогріву шару шихти при різних схемах розташування нагрівачів у реторті сублиматора. Запропонована схема вакуумного відкачування реторти.

PROCESS AND EQUIPMENT IMPROVEMENT FOR SUBLIMATIONS OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM TETRAFLUORIDE

*V.M. Azhazha, Yu.P. Bobrov, P.N. V'yugov, S.D. Lavrinenko, N.N. Pylypenko, A.R. Ryabokon, K.A. Lindt,
V.I. Popov, A.M. Lahov, A.F. Bolkov, K.G. Ishenko, V.N. Shishkin, N.D. Chechenev, A.N. Puzirkov*

The zirconium and hafnium tetrafluoride are the initial product for the obtaining of metallic zirconium and hafnium by a method of calcium thermic reduction. The process of sublimation is used for their refining from the interstitials. For its perfection it is necessary to know what gases are evolved from fluoride at heating in the vacuum. Evolved gas from zirconium and hafnium tetrafluoride is investigated. The warming up of layer of charge at different arrangement of heaters in the retort of sublimator was calculated. The chart of vacuum pumping of sublimator was proposed.