

УДК 546.791.6"161

Определение оптимальных условий процесса десублимации летучих фторидов металлов

П. А. СМОЛКИН, А. С. БУЙНОВСКИЙ, В. Л. СОФРОНОВ

*Северский технологический институт НИЯУ МИФИ,
проспект Коммунистический, 65, Томская обл., Северск 636036 (Россия)**E-mail: spa-net@mail.ru*

(Поступила 23.12.10; после доработки 15.03.11)

Аннотация

Представлена математическая модель для расчета оптимальных температур десублимации фторидов металлов и числа ступеней десублимации, позволяющих довести степень извлечения целевого продукта из парогазовой смеси практически до 100 %. Приведены результаты моделирования десублимации гексафторида урана.

Ключевые слова: десублимация, пересыщение, критическое пересыщение, аэрозоли, математическая модель, моделирование

ВВЕДЕНИЕ

В технологии получения ряда чистых веществ и полупродуктов, в том числе и в технологии ядерного горючего, особое значение имеет сублимационно-десублимационный передел, представляющий собой рафинировочную операцию.

Все существующие десублиматоры по способу выделения твердой фазы (десублимата) из газового потока, имеющего в своем составе сублимированный продукт, можно условно разделить на три группы: поверхностные, объемные и смешанные [1]. Однако все эти аппараты имеют существенный недостаток – невысокий выход в десублимат основного продукта (80–90 %), что обусловлено образованием аэрозолей при сильном переохлаждении исходных паров. В частности, в промышленности процессы десублимации VF_5 , ZrF_4 , TiF_4 , WF_6 , UF_6 , ReF_6 и других летучих фторидов металлов обычно проводят при температурах, которые значительно ниже условно истинных температур десублимации. (Под условно истинными температурами десублимации подразумеваются температуры, при которых текущее давление десублимиру-

ющихся паров равно давлению насыщенного пара десублимата.) В таких условиях возникают предпосылки для образования ядер нуклеации в объеме аппарата и потери продукта в виде аэрозолей.

Ранее проведенные нами исследования влияния температуры поверхности аппарата на процесс десублимации тетрафторида титана показали [2], что при уменьшении температуры десублимации ниже истинной на 250 °С образуется пушистый, кристаллический десублимат игольчатого типа. В случае, если температура десублимации ниже истинной на 150 °С, образуется слой сыпучего продукта, покрытый эластичной пленкой; на 100 °С – твердый стекловидный продукт по всему слою. При этом потери продукта на выходе из десублиматора составили 27, 12 и 5 мас. % соответственно.

Наиболее эффективным способом десублимации считается такой способ, при котором в условиях изменяющегося теплового режима возможно подавить процесс появления аэрозолей и контролировать нарастание слоя десублимата, обеспечивая при этом максимальное заполнение аппарата и его проходимость.

ОБРАЗОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ ПЕРЕСЫЩЕНИИ ПАРА

Одна из стадий процесса десублимации заключается в доставке молекул исходного продукта (сублимата) из объема парогазовой смеси к холодной поверхности десублиматора. Этот процесс может протекать с высокой скоростью только при выполнении следующего условия [1]:

$$S = P/P_{\infty(T)} \leq S_{кр} \quad (1)$$

где S – степень пересыщения исходных паров; $S_{кр}$ – критическая степень пересыщения, выше которой начинается процесс образования зародышей твердой фазы в объеме аппарата; P и $P_{\infty(T)}$ – текущее давление исходных паров и давление насыщенного пара над плоской поверхностью десублимата при данной температуре соответственно.

В зависимости от того, каким образом организован процесс, возможны два варианта его протекания. Если условие $S > S_{кр}$ достигается только на поверхности десублиматора, то продукт, снижая свое парциальное давление до $P_{\infty(T)}$, осядет на этой поверхности. При этом с уменьшением температуры поверхности будет возрастать скорость процесса десублимации. Однако экспериментально установлено [2], что при превышении величины S над $S_{кр}$ в объеме газа выход продукта в десублимат резко снижается ввиду его гомогенной (объемной) десублимации и уноса возникающих аэрозолей из аппарата (рис. 1).

Обычно под критическим пересыщением $S_{кр}$ понимают пересыщение, при котором скорость образования зародышей, способных к дальнейшему росту, равна единице, т. е. $I = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Подобное допущение, конечно, является условным, так как образование

зародышей происходит и при $I < 1$, но скорость такого процесса мала. Учитывая это допущение, значение критического пересыщения пара можно рассчитать по уравнению [1, 3]

$$\lg S_{кр} = \sqrt{\frac{1.44}{\lg K}} M / \rho (\sigma / T)^{3/2} \quad (2)$$

где M – молекулярная масса десублимируемого вещества, г/моль; σ – поверхностное натяжение, Дж/см²; ρ – плотность десублимата, кг/м³; T – температура в системе, К; K – кинетический множитель. Последний определяют по модели

$$K = \gamma / \rho (2m\sigma / \pi) (P / \kappa T)^2 \quad (3)$$

где γ – коэффициент десублимации, выражающий долю молекул пара, остающихся в результате соударений на твердой поверхности десублиматора; m – масса молекулы пара десублимирующегося вещества, г; κ – постоянная Больцмана, равная $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. В зависимости от природы десублимирующегося вещества, степени загрязнения его примесями, от наличия молекул инертного газа и ряда других факторов величина γ может колебаться от 0 до 1.0.

Поверхностное натяжение (σ) определяется по уравнению

$$\sigma = (\Delta H - RT) / V^0 (\Delta n / n) h \quad (4)$$

где ΔH – изменение энтальпии при испарении, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль · К); n – координационное число; Δn – число недостающих соседей в поверхностном слое; h – толщина мономолекулярного слоя (для фторидов $h = 0.2-0.3$ нм), м; V^0 – молярный объем твердого вещества, равный M/ρ , см³/моль.

Пересыщению, существующему в системе в каждый момент времени, отвечает определенный критический размер частицы. Радиус критического сферического зародыша $r_{кр}$ определяется из уравнения Томсона [3, 4]:

$$r_{кр} = 2\sigma M / (\rho RT \ln S) \quad (5)$$

При достижении зародышем определенного критического размера ($10^{-4}-10^{-3}$ мкм) он стабилизируется и становится центром кристаллообразования [3, 4].

Массовую концентрацию возникающего при этом тумана (G , в г/см³) можно рассчитать по уравнению [3]

$$G = MP / RT_{\infty(T)} (S - 1) \quad (6)$$

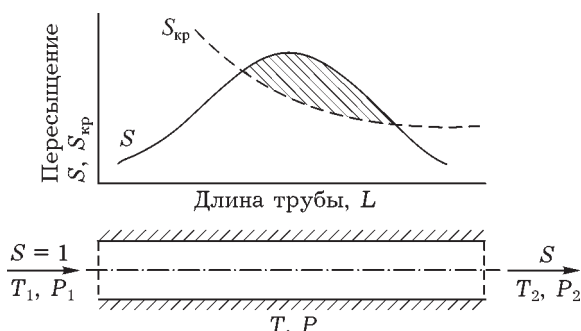


Рис. 1. Изменение пересыщения потока пара при движении по трубе.

Десублимация продукта может происходить на поверхности десублиматора или в объеме парогазовой смеси, что определяется соотношением скоростей массо- и теплообмена десублимирующегося продукта, которые можно оценить с помощью критерия Льюиса Le [4, 5]:

$$Le = \alpha / (C_p \rho \beta) \quad (7)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² · К); C_p – удельная теплоемкость газа при постоянном давлении, Дж/(кг · К); β – коэффициент массоотдачи, м/с.

Если $Le > 1$ при данных условиях, то интенсивность теплообмена будет выше интенсивности массообмена. В результате этого десублимирующийся продукт не успевает доставляться к поверхности десублиматора в виде пара, и в этом случае будет преобладать процесс объемной десублимации.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСУБЛИМАЦИИ

Таким образом, с помощью математической модели, описываемой уравнениями (1)–(7),

при наличии исходной информации о необходимых параметрах можно определить количество ступеней десублимации, оптимальную температуру десублимирующей поверхности на каждой ступени, которая исключает образование аэрозолей при максимальной скорости процесса десублимации. В качестве примера приведем результаты математического моделирования десублимации гексафторида урана (ГФУ), источником которого служит технологический газ процесса фторирования октаоксида триурана. Исходные данные для расчета количества ступеней и их температур для полной десублимации ГФУ приведены в табл. 1 [8], результаты расчета – в табл. 2 и на рис. 2, 3.

Общая степень улавливания ГФУ после четырех ступеней десублимации может достигать не менее 99.96 %.

Следует отметить, что необходимое количество ступеней десублимации для достижения необходимого значения остаточного парциального давления извлекаемого компонента может быть достигнуто в одном аппарате,

ТАБЛИЦА 1

Исходные данные для математического моделирования

Параметры	Размерность	Значения для расчетного примера
Температура газа на входе в десублиматор	°С	80
Давление пара целевого продукта на входе в десублиматор (относительное содержание)	мм рт. ст.	230
Универсальная газовая постоянная	Дж/(моль · К)	8.314
Постоянная Больцмана	см ³ · мм рт. ст./ (моль · К)	6.24 · 10 ⁴
	эрг/К	1.38 · 10 ⁻¹⁶
Молекулярная масса десублимата	Дж/К	1.38 · 10 ⁻²³
	г/моль	350
Плотность десублимата	г/см ³	5.06
Молярный объем вещества	см ³ /моль	69.17
Масса молекулы вещества	г	5.814 · 10 ⁻²²
Число недостающих соседей в поверхностном монослое кристаллической решетки	–	1
	–	6
Толщина монослоя молекулы вещества (определяется расчетным путем по длине связи в молекулах l , равная для UF ₆ $4/3 \cdot l$)	–	6
	нм	0.1996 · 4/3
Изменение энтальпии при испарении	Дж/моль	48 148.2
Коэффициент десублимации (доля молекул пара, остающихся в результате соударений молекул вещества на твердой поверхности десублиматора)	–	0.8

ТАБЛИЦА 2

Расчет оптимальной температуры десублимации гексафторида урана при условии $S = S_{кр}$

Температура “холодной” поверхности, К (°С)	Степень пересыщения	Массовая концентрация аэрозолей, г/см ³	Остаточное давление UF ₆ , мм рт. ст. (Па)	Степень улавливания, %
<i>Первая ступень десублимации</i>				
288 (15)	4.1	$3.4 \cdot 10^{-3}$	55.3 ($7.37 \cdot 10^3$)	76.05
<i>Вторая ступень десублимации</i>				
267 (-6)	5.3	$9.4 \cdot 10^{-4}$	10.4 ($1.38 \cdot 10^3$)	19.51
<i>Третья ступень десублимации</i>				
246 (-27)	7.3	$2.0 \cdot 10^{-4}$	1.4 ($1.86 \cdot 10^2$)	3.90
<i>Четвертая ступень десублимации</i>				
224 (-49)	12.3	$3.2 \cdot 10^{-5}$	0.1 (13.3)	0.50

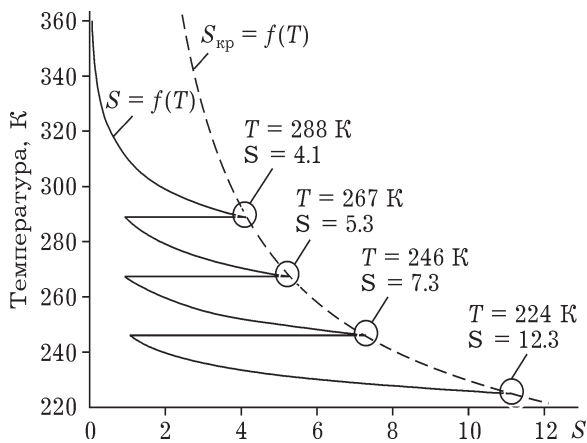
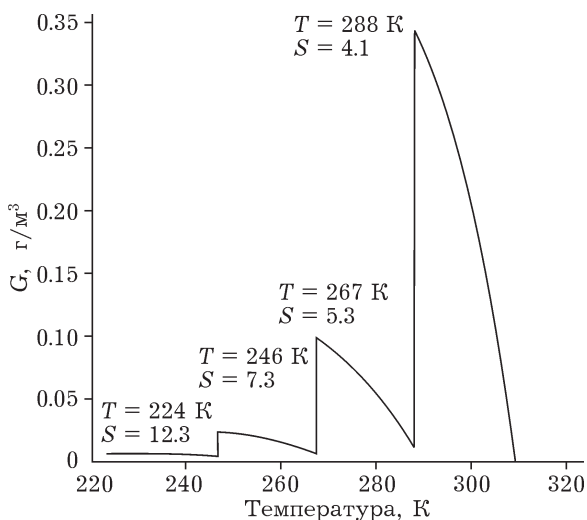
Рис. 2. Зависимость степени пересыщения (S) и критической степени пересыщения ($S_{кр}$) от температуры стенки десублиматора.

Рис. 3. Зависимость массовой концентрации аэрозолей в единице объема десублиматора (G) от температуры его стенки.

однако для этого требуется провести расчет массовых, тепловых, гидродинамических характеристик среды в каждой его точке.

Пример такого расчета будет приведен нами в последующих публикациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная математическая модель для расчета эффективной температуры десублимации веществ позволяет выявить параметры, при которых достигается максимальная скорость процесса поверхностной десублимации и минимизируется процесс образования аэрозолей в объеме аппарата. Так, для наиболее полного улавливания ГФУ из технологического газа при фторировании октаоксида триурана требуется организация четырех ступеней десублимации при температурах 15, -6, -27 и -49 °С. При этом общая степень улавливания ГФУ на выходе с последней ступени составит не менее 99.96 %.

Предложенная и апробированная в данной работе методика расчета температур процесса десублимации ГФУ может быть применена для аналогичных расчетов процессов десублимации (конденсации) других веществ, обеспечивая максимальную эффективность процесса.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (гос. контракт № П509).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Грин Х., Лейн В. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы. Л.: Химия, 1969. 428 с.
- 2 Софронов В. Л., Буйновский А. С., Васильев К. Ф. О сублимационной очистке тетрафторида титана // Тез. докл. VII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1984. С. 73.
- 3 Амелин А. Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1972. 304 с.
- 4 Горелик А. Г., Амитин А. В. Десублимация в химической промышленности. М.: Химия, 1986. 272 с.
- 5 Райст П. Аэрозоли. Введение в теорию. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 320 с.
- 6 Смолкин П. А., Буйновский А. С., Великосельская Н. Д. Расчет скорости зародышеобразования, роста и осаждения частиц на ЭВМ: Практ. рук-во для студентов. Северск: СТИ ТПУ, 1999. 28 с.
- 7 Смолкин П. А., Брендаков В. Н., Лазарчук В. В., Буйновский А. С. // Технология и автоматизация атомной энергетики. Науч. тр. отраслевой НТК, посвященной 45-летию СГТИ. Северск: СГТИ, 2004. Т. 1. С. 103–107.
- 8 Смолкин П. А., Лазарчук В. В., Софронов В. Л. Процессы десублимации в химической технологии: Уч. пособие. Северск: СГТИ, 2005. 90 с.