

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986. — 368 с.
2. Ilyin A.P., Tikhonov D.V., Tolbanova L.O., An V.V. Threshold phenomena in nanopowders // Известия вузов. Физика. — 2006. — № 8 (Приложение). — С. 550–552.
3. Химическая энциклопедия. Т. 1. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — 623 с.
4. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 1. — С. 133–139.
5. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании // Известия Томского политехнического университета. — 2007. — Т. 310. — № 1. — С. 102–104.
6. Ильин А.П., Громов А.А. Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора. — Томск: Изд-во ТПУ, 1999. — 131 с.

Поступила 27.12.2006 г.

УДК 546.791.6'161

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ДЕСУБЛИМАЦИИ ЛЕТУЧИХ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

П.А. Смолкин, А.С. Буйновский, В.В. Лазарчук, А.А. Матвеев, В.Л. Софронов

Северская государственная технологическая академия

E-mail: spa-net@mail.ru, sofronov@ssti.ru

Разработана математическая модель для расчета оптимальных температур десублимации фторидов металлов и числа ступеней десублимации, что позволяет довести степень извлечения целевого продукта из парогазовой смеси практически до 100 %. Опытная проверка результатов моделирования при десублимации гексафторида урана показала на хорошую сходимость с теоретическими данными.

Введение

В технологии получения ряда чистых веществ и полупродуктов, в том числе и технологии ядерного горючего, особое значение имеет сублимационно-десублимационный передел, являющийся рафинировочной операцией.

Все существующие десублиматоры по способу выделения твердой фазы из газового потока 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 %), причиной которого является образование аэрозолей при сильном переохлаждении пара десублимирующего вещества и их унос из системы.

В промышленности процессы десублимации ZrF_4 , TiF_4 , UF_6 , WF_6 , ReF_6 и других летучих фторидов металлов обычно ведут при температурах, которые значительно ниже истинных температур десублимации. Последнее вызывает образование центров кристаллизации в объеме аппарата и, как следствие, потерю 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 рыхлый, игольчатого типа десублимат; на 150 °С — слой сыпучего продукта; 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 организации процесса десублимации явился бы такой, при котором в условиях изменяющегося теплового режима удалось бы подавить процесс появления аэрозолей и контролировать нарастание слоя десублимата, обеспечивая максимальное заполнение аппарата и его проходимость.

1. Образование аэрозолей при пересыщении пара

Сущность процесса десублимации заключается в доставке газообразных молекул продукта из объема парогазовой смеси к холодной поверхности десублиматора. Поскольку десублимация может протекать с высокой скоростью только при выполнении условия [1]

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

где S — степень пересыщения парогазовой смеси; $S_{кр}$ — критическая степень пересыщения, выше которой начинается процесс образования зародышей твердой фазы в объеме аппарата; P , $P_{\infty(T)}$ — текущее давление газа в системе и давление пара вещества над его десублиматором при данной температуре, то в зависимости от того, каким образом организован процесс десублимации, возможны различные пути его протекания.

Если $S_{кр}$ достигается только на поверхности десублиматора, то весь продукт осядет на ней. При этом, чем ниже ее температура, тем выше скорость процесса десублимации. Однако экспериментально установлено [2], что выход продукта в десублимат

при этом резко снижается в результате его объемной десублимации, возникающей всегда там, где достигается $S_{кр}$, зона которой будет перемещаться с поверхности в объем парогазовой смеси (рис. 1).

Если обозначить температуру парогазовой смеси на входе в десублиматор через T_1 , холодной поверхности — T_2 , расстояние, которое пройдет парогазовая смесь охладившись от температуры T_1 до T_2 — L , то, допуская, что по мере увеличения расстояния x от точки входа газа в аппарат до точки выхода из него температура парогазовой смеси T будет линейно уменьшаться от T_1 до T_2 , получим

$$T = T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} x. \quad (2)$$

Тогда и давление P будет меняться аналогичным образом

$$P = P_2 + \frac{P_1 - P_2}{L} x. \quad (3)$$

С использованием уравнений (1)–(3) можно вывести уравнение для определения значения степени пересыщения пара при заданной температуре десублиматора

$$S = \frac{T - T_2}{T_1 - T_2} \frac{P_1 - P_2}{P_{\infty(T)}} + \frac{P_2}{P_{\infty(T)}}.$$

В десублиматорах, работающих в производственных условиях, выравнивание температур и давлений пара происходит вследствие турбулентной и молекулярной диффузии и теплопроводности продуктов, т. е. одновременно протекают процессы массо- и теплообмена — охлаждение газа и перенос молекул пара к поверхности десублимации. На рис. 1 показана схема образования пересыщенного пара при движении турбулентного потока парогазовой смеси в трубе, охлаждаемой снаружи [3].

Соотношение скоростей массообмена и теплообмена таковы, что пересыщение пара вначале повышается, достигая максимального значения, а затем уменьшается. В той области, где оно превышает критическое значение (заштрихованный участок), протекает объемная десублимация.

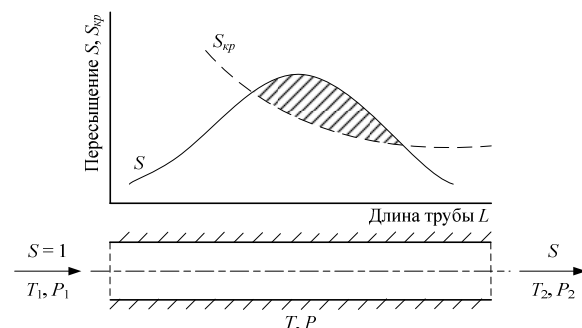


Рис. 1. Изменение степени пересыщения потока пара при движении по трубе

При гомогенной десублимации под критическим пересыщением $S_{кр}$ понимают такое, при котором скорость образования зародышей, способных

к дальнейшему росту, равна единице, то есть $I=1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Подобное допущение, конечно, является условным, так как образование зародышей происходит и при $I < 1$, но скорость такого процесса мала. Учитывая сильную зависимость скорости образования зародышей от пересыщения пара [1, 3], можно рассчитать значение критического пересыщения пара при его гомогенной десублимации, принимая $I=1$ и $S=S_{кр}$, по уравнению [3]

$$\lg S_{кр} = \sqrt{\frac{1,44}{\lg K}} \frac{M}{\rho} \left(\frac{\sigma}{T} \right)^{3/2},$$

где M — молекулярная масса десублимируемого вещества, г/моль; ρ — плотность десублимата, кг/м³; T — температура в системе, К; σ — поверхностное натяжение, Дж/см²; K — кинетический множитель, рассчитываемый по формуле [3]

$$K = \frac{\gamma}{\rho} \frac{2m\sigma}{\pi} \left(\frac{P}{\kappa T} \right)^2,$$

κ — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; γ — коэффициент десублимации, выражающий долю молекул пара, остающихся в результате соударений на твердой поверхности десублиматора (в зависимости от природы десублимирующегося вещества, от степени загрязнения его примесями, от наличия молекул инертного газа и ряда других факторов его величина γ может колебаться от 0 до 1,0); m — масса молекулы пара десублимирующегося вещества, кг.

Поверхностное натяжение σ находится из уравнения [3]:

$$\sigma = \frac{\Delta H - RT}{V^0} \frac{\Delta n}{n} h,$$

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 кристаллической решетки в поверхностном слое; h — толщина монослоя молекул (для фторидов — 0,2...0,3 нм), м; V^0 — мольный объем твердого вещества, см³/моль, равный

$$V^0 = \frac{M}{\rho}.$$

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]:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln S}.$$

При достижении зародышем определенного критического размера (10^{-4} ... 10^{-3}) мкм, зародыш стабилизируется и становится центром кристаллообразования, имея тенденцию к неограниченному росту [3, 4]. Массовую концентрацию возникающего при этом тумана G , г/м³, можно рассчитать по уравнению [3]

$$G = \frac{MP_{\infty(T)}}{RT}(S-1).$$

Вопрос о том, где произойдет десублимация продукта – на поверхности десублиматора или в объеме парогазовой смеси, определяется соотношением скоростей массо- и теплообмена десублимирующего продукта, которые можно оценить с помощью критерия Льюиса Le [4, 5]:

$$Le = \frac{\alpha}{c_p \rho \beta},$$

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

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 преобладающим будет процесс объемной десублимации.

2. Моделирование процесса десублимации

На основании вышеуказанных уравнений нами была разработана математическая модель процесса десублимации летучих фторидов металлов, позволяющая рассчитать многоступенчатый процесс десублимации и довести степень извлечения целевого продукта из парогазовой смеси практически до 100 %. Математическая модель позволяет определить количество ступеней десублимации, оптимальную температуру десублимирующей поверхности на каждой ступени, исключая образование аэрозолей при максимальной скорости процесса десублимации.

В качестве примера ниже приведены результаты математического моделирования процесса десублимации UF_6 , рис. 2, 3. Так, для наиболее полного улавливания UF_6 из технологического газа, получаемого при фторировании оксидов урана, модель показала на необходимость организации четырех ступеней десублимации при 288, 267, 246 и 224 К (при этих температурах выполняется условие $S=S_{кр}$). При этом остаточное давление UF_6 в газовой смеси на выходе из каждой ступени будет равным $7,37 \cdot 10^3$; $1,38 \cdot 10^3$; $1,86 \cdot 10^2$ и $13,3$ Па, а степени его улавливания на каждой ступени составляют 76,05; 19,51; 3,9 и 0,5 %, соответственно. Таким образом, степень улавливания UF_6 после четырех ступеней десублимации составит не менее 99,96 %.

На выходе из каждой ступени десублимации газ, содержащий остаточное давление UF_6 и образовавшиеся аэрозоли, направляется через обогреваемые трубопроводы на следующую ступень десублимации. Причем, при организации всего одной ступени десублимации степень пересыщения пара

UF_6 при температуре 224 К будет составлять $2,3 \cdot 10^3$ (штрих-пунктирная линия на рис. 2).

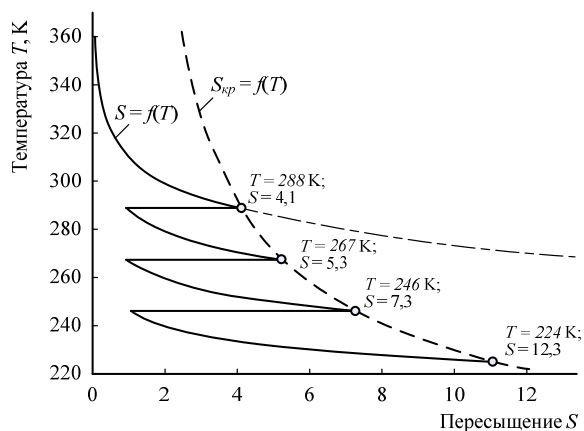


Рис. 2. Степень пересыщения и критическая степень пересыщения при различных температурах стенки десублиматора

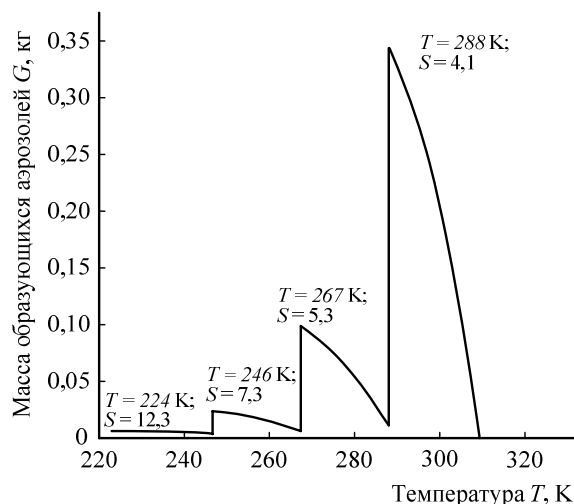


Рис. 3. Зависимость массы образующихся аэрозолей UF_6 от температуры стенки десублиматора

Заключение

Разработана математическая модель для расчета эффективной температуры десублимации веществ, позволяющая выявить те параметры процесса, при которых достигается максимальная скорость процесса поверхностной десублимации и минимизируется процесс образования аэрозолей в объеме аппарата.

Предложенная методика расчета параметров процесса десублимации проверена при определении оптимальных условий процессов десублимации UF_6 , а также TiF_4 и может быть применена для аналогичных расчетов процессов десублимации (конденсации) других летучих фторидов металлов, обеспечивая максимальную эффективность процесса.

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 / VII Всес. симпозиум по химии неорг. фторидов: Тез. докладов. – 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. – М.: Мир, 1987. – 320 с.

Поступила 28.11.2006 г.

УДК 546.791.6'161

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

Северская государственная технологическая академия
E-mail: spa-net@mail.ru, sofonov@ssti.ru

С целью оптимизации технологических параметров процесса и создания системы автоматического регулирования процессом десублимации создана математическая модель процесса десублимации летучих фторидов металлов в поверхностных аппаратах (на примере гексафторида урана). Оптимальные режимы процесса десублимации, рассчитанные с использованием разработанной модели, проверены в опытных условиях и показали удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными.

Введение

От правильной организации тепловых режимов процесса десублимации летучих веществ в поверхностных десублиматорах зачастую зависит не только стабильность и эффективность работы десублимационного оборудования, но и экологическая безопасность производства. Так, при получении гексафторида урана (ГФУ) путем фторирования оксидов урана, ГФУ при десублимации может накапливаться на определенных участках поверхности аппарата, где образуются наиболее эффективные условия для данного процесса [1], что часто приводит к забивке аппарата или проскоку несконденсированной фазы через аппарат, поэтому максимальная степень заполнения промышленных десублиматоров целевым продуктом ($G_{\max}$) редко превышает 80 %, а для аппаратов сложной геометрии, например, для кольцевых десублиматоров это значение составляет лишь 30...50 %.

По мере образования слоя твердого продукта свободное поперечное сечение десублимационного аппарата уменьшается, и, соответственно, увеличивается скорость газа, изменяются температура поверхности десублимации, а также условия теплопередачи от десублимирующегося продукта к поверхности аппарата [2]. Это приводит к изменению температуры поверхности десублимации, что может привести к проскоку газообразного ГФУ через аппарат, поэтому газы после стадии фторирования, содержащие ГФУ, кислород и избыток фтора проходят два или более последовательно соединенных десублиматоров. В каждом следующем аппарате по ходу газа поверхность десублимации увеличивается.

Поэтому актуальным является определение оптимальных условий десублимации ГФУ из парогазовой смеси с целью управления фронтом десублимации в аппарате и увеличения степени заполнения десублиматора твердым продуктом за счет равномерного его распределения по объему аппарата, исключения потерь продукта, связанных с неэффективной работой поверхности десублимации, предупреждения внезапной забивки аппарата твердым ГФУ.

Эти задачи можно решить с помощью разработанной нами математической модели процесса десублимации, описывающей массовые, тепловые и гидродинамические потоки внутри аппарата. Эта модель позволяет определить:

- массовые потоки парогазовой смеси и твердого ГФУ внутри аппарата (материальные потоки);
- коэффициенты тепло- и массопередачи от парогазовой смеси к твердой поверхности;
- время охлаждения парогазовой смеси от начальной температуры до температуры десублимации ГФУ;
- скорость и массу ГФУ, выделяющегося из газового потока в твердую фазу, на единицу поверхности десублиматора;
- изменение тепло- и гидродинамических потоков внутри аппарата, происходящих за счет увеличения толщины слоя продукта на его стенках в процессе десублимации.

Расчет аппаратов, имеющих кольцевую форму или форму плоских пластин, является весьма сложным, поэтому рассмотрим математическую модель для определения оптимальных тепловых условий десублимации для кольцевых аппаратов.