

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА»

На правах рукописи

Панфилов Антон Владимирович

Научное обоснование параметров промышленной технологии разделения
хлоридов циркония и гафния методом экстрактивной ректификации в расплаве
хлоралюмината калия

Специальность 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Утробин Дмитрий Владимирович

Москва – 2026 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Анализ литературы.....	11
1.1 Технология производства циркония для ядерного применения в России и за рубежом.....	11
1.2 Разработка процессов экстрактивной ректификации.....	28
1.3 Свойства системы $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ и ее компонентов.....	43
Выводы по главе 1.....	51
ГЛАВА 2 Методика проведения исследований.....	53
2.1 Опытная установка.....	53
2.2 Промышленная установка.....	63
2.3 Методика отбора и исследования проб расплава	65
Выводы по главе 2.....	70
ГЛАВА 3 Определение параметров процесса экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ на опытной установке.....	71
3.1. Абсорбция паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$. Определение условий работы дефлегматора ректификационной колонны.....	71
3.2. Десорбция $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$. Определение параметров процесса регенерации расплава $KCl-AlCl_3$ после ректификации.....	101
Выводы по главе 3.....	110
ГЛАВА 4 Контроль состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ в процессе экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$	112
Выводы по главе 4.....	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	129
Список сокращений и условных обозначений.....	132
Словарь терминов.....	133

Список литературы.....	135
Приложение А. Акт о внедрении результатов диссертационной работы.....	150

Введение

Актуальность темы исследования

По состоянию на декабрь 2025 г. в мире эксплуатируются 403 энергетических водоохлаждаемых ядерных реактора на тепловых нейтронах, ядерное топливо (ЯТ) которых состоит из делящегося материала, размещенного в герметичной оболочке тепловыделяющего элемента (ТВЭЛ).

На этапе становления атомной энергетики в 50-е годы XX века масштабные поисковые работы по выбору конструкционного материала для оболочек ТВЭЛ ЯТ водоохлаждаемых реакторов показали, что наилучшим материалом являются сплавы на основе циркония, в связи с комплексом исключительных свойств этого металла: малое сечение захвата тепловых нейтронов (0,18 барн), высокая коррозионная стойкость в воде и водяном паре, механическая прочность и пластичность. До настоящего времени приемлемой альтернативы циркониевым сплавам не найдено [2, 3].

Специфика применения материалов в активной зоне ядерных реакторов накладывает жесткие ограничения по содержанию примесей с высоким сечением захвата тепловых нейтронов. К таким примесям относится гафний с сечением захвата 105 барн, в связи с чем, его содержание в циркониевых реакторных сплавах нормировано на уровне 100–500 ppm [4].

Однако в природе Hf сопутствует Zr, его содержание в циркониевых рудах составляет ~2,0–2,5 мас. % к цирконию. Из-за близости атомных и ионных радиусов элементов их химические и кристаллохимические свойства близки, в связи с чем очистка от Hf является наиболее сложной задачей в технологии получения Zr для ядерного применения [2, 5–7].

Для обеспечения цирконием атомной энергетики СССР, в 60-х годах XX века на Чепецком механическом заводе (АО ЧМЗ, г. Глазов, Удмуртская республика) было создано его производство. Очистка от Hf была реализована по технологии дробной перекристаллизации гексафторцирконата и гексафторгафната калия с

последующим получением электролитического циркониевого порошка (ПЦЭ) с содержанием Hf 300–350 ppm (при мировых стандартах не более 100 ppm). Технология прошла длительный путь совершенствования и продемонстрировала свою надежность, однако к настоящему времени исчерпала возможности совершенствования в части снижения затрат и повышения качества.

Одновременно с этим, за рубежом развивалась альтернативная технология – получение циркониевой губки магниетермическим восстановлением тетрахлорида циркония. Очистка от Hf осуществляется жидкостной экстракцией (США, Китай, Индия) или экстрактивной ректификацией $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ (Франция) [2, 5–7].

В начале 2000-х годов показано [8–10], что оболочки твэл из сплавов на основе циркониевой губки, по сравнению с аналогичными сплавами на основе ПЦЭ, имеют более высокие эксплуатационные свойства в условиях аварии с потерей теплоносителя (ЛОСА). Иностранные потребители отказались от использования оболочек твэл из сплавов на основе ПЦЭ. В связи с чем, российские производители ЯТ было вынуждено закупать губку у иностранных производителей (Франция, США, КНР) для изготовления комплектующих ЯТ для АЭС «Темелин», «Дукованы» (Чехия), «Ловииса» (Финляндия), «Козлодуй» (Болгария), «Пакш» (Венгрия), «Аккую» (Турция), «Тяньвань» (КНР), «Куданкулам» (Индия), «Руппур» (Бангладеш), Эль-Дабаа (Египет).

Таким образом, создание собственного производства циркониевой губки оказалось необходимым не только с точки зрения снижения себестоимости производства циркония, но и для удержания и расширения зарубежного рынка ЯТ, что подтверждает актуальность проблемы, рассмотренной в данной работе.

В соответствии с приказом Минатома РФ №57 от 28.01.1999 в АО ЧМЗ начато создание производства циркониевой губки.

На основании технико-экономического анализа для очистки от гафния выбрана технология экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на то, что процесс экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в рас-

плаве $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ реализован в промышленном масштабе на заводе Cezus во Франции, литературные данные о нем крайне ограничены [11–16] и недостаточны для создания промышленного производства.

Свойства чистых компонентов и образованных ими двойных систем изучены достаточно полно [17–26], в то время как свойства тройных систем $\text{ZrCl}_4-\text{AlCl}_3-\text{KCl}$ и $\text{HfCl}_4-\text{AlCl}_3-\text{KCl}$ изучены недостаточно. В частности, имеющиеся данные по равновесию «твердое-жидкость» [27–29] и «жидкость-пар» [16, 28, 30] в указанных системах не согласуются друг с другом.

Для получения недостающих данных для разработки физико-химических основ технологии и проектирования промышленного производства потребовалось создание в АО ЧМЗ опытной установки и проведение на ней комплекса исследований по ключевым этапам процесса экстрактивной ректификации: абсорбции паров ZrCl_4 и HfCl_4 расплавом AlCl_3-KCl в дефлегматоре ректификационной колонны и извлечения очищенного ZrCl_4 из расплава $\text{ZrCl}_4-\text{AlCl}_3-\text{KCl}$ после ректификации с регенерацией расплава.

Известно большое влияние состава расплава $\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4-\text{AlCl}_3-\text{KCl}$ и, в первую очередь, мольного соотношения AlCl_3/KCl на эффективность процесса экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 [12, 23], однако методы контроля в литературе не описаны. В связи с чем потребовалось с использованием специально разработанных методов [31–34] провести изучение состава расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$, применяемого на установке экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 в АО ЧМЗ и разработать способ его контроля.

Цель работы

Определение параметров технологического режима процесса разделения тетрахлоридов циркония и гафния методом экстрактивной ректификации в расплаве AlCl_3-KCl , обеспечивающих получение тетрахлорида циркония с содержанием $\text{Hf/Zr} < 100$ ppm для нужд атомной промышленности РФ.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи

- проведен анализ публикаций по процессу экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 и выявление данных, недостающих для разработки промышленной

установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$;

- определены параметры процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ в дефлегматоре ректификационной колонны, разработаны условия его работы;

- определены параметры процесса десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и условия регенерации расплава $KCl-AlCl_3$ после колонны экстрактивной ректификации;

- разработан и экспериментально проверен способ контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ.

Научная новизна результатов работы

- впервые установлена зависимость равновесной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры в диапазоне температур 597,7–698,2 К и давлений 119,7–124,8 кПа, что позволило рассчитать материальные потоки и определить параметры технологического режима работы дефлегматора ректификационной колонны;

- определена зависимость остаточной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ после десорбции от удельного расхода десорбента при температуре 437–453 °С, что позволило определить параметры технологического режима работы десорбционной колонны;

- впервые установлено влияние мольного отношения $AlCl_3/KCl$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ на остаточную концентрацию $ZrCl_4$ после десорбции, что позволило установить требования к величине соотношения $AlCl_3/KCl$ в расплаве;

- впервые выявлена корреляция между содержанием Zr и фазовым составом кристаллизованных расплавов $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$, что позволило разработать способ контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ и обосновать его использование в процессе эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ.

Практическая значимость работы

На основании полученных данных совместно со специалистами АО ЧМЗ и

АО «СвердНИИхиммаш»:

- определены материальные потоки и технологические режимы установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, разработан технический проект установки А.39.301.00.000;

- спроектирован дефлегматор колонны экстрактивной ректификации А.04.137.000 и колонна десорбции А.04.134.000;

- определены и введены в технологию в АО ЧМЗ (ТИ140.25000.00332) параметры процессов абсорбции паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в дефлегматоре ректификационной колонны и десорбции $ZrCl_4$ в колонне десорбции;

- разработан и внедрен в технологию АО ЧМЗ (План мониторинга качества исходных веществ для установки разделения хлоридов циркония и гафния №19-407/72 от 15.11.2023) способ контроля соотношения $AlCl_3/KCl$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$.

Внедрение результатов исследования

Результаты работы внедрены в производство циркониевой губки АО ЧМЗ, о чем составлен акт о внедрении (приложение А).

Методология и методы исследования

Исследования процессов абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ потоком аргона проводились на созданной в АО ЧМЗ опытной установке.

Для исследования проб расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ использован комплекс современных физико-химических методов: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (МАЭС с ИСП), рентгеновская дифрактометрия, восстановительное плавление в присутствии углерода.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Параметры процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и требования к дефлегматору колонны экстрактивной ректификации.

2. Условия устойчивой работы дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

3. Параметры процесса десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ после

экстрактивной ректификации.

4. Способ контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ.

Личный вклад автора заключается в постановке задач, выборе научных подходов и методов их решения, разработке программ исследования, интерпретации и обобщении результатов экспериментов, формулировании выводов.

Лично автором выполнены: статистическая обработка результатов экспериментов; расчеты параметров процессов абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$; анализ результатов определения состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ комплексом физико-химических методов. Автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментов на опытной установке АО ЧМЗ.

Разработка исходных требований к дефлегматору ректификационной колонны и десорбционной колонне выполнена совместно со специалистами АО «СвердНИИхиммаш» и АО ЧМЗ.

Разработка способа контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ выполнена совместно со специалистами АО ЧМЗ и ФГБОУ ВО УрФУ.

Подготовка публикаций выполнялась при участии соавторов.

Степень достоверности

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением поверенных средств измерения, современного аналитического оборудования и аттестованных методик анализа, объемом полученных данных и результатами их статистического обработки.

Вывод о достоверности результатов подтверждается получением на созданной в АО ЧМЗ установке тетрахлорида циркония с содержанием $Hf/Zr < 100$ ppm, из которого получена циркониевая губка для ядерного применения, соответствующая всем требованиям нормативной документации.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены на международных и российских конференциях и семинарах:

- научном семинаре АО «ВНИИНМ» по цирконию и его сплавам памяти А.В. Никулиной 27.10.2022, г. Москва;
- VI Международной (XIX Региональной) научной конференции «Техногенные системы и экологический риск» 20-21 апреля 2023 г., г. Обнинск;
- молодежной научно-практической конференции «Материалы и технологии в атомной энергетике» 22-23.06.2022 в АО «ВНИИНМ», г. Москва;
- X Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации.» (ФТИ-2023) 15-19 мая 2023 г., г. Екатеринбург;
- XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», 17-21.09.2023, г. Екатеринбург;
- научно-технической конференции «МАЯТ-2023», 22-23.11.2023, г. Москва;
- VII Международной (XX Региональной) научной конференции «Техногенные системы и экологический риск», 18-19 апреля 2024 г., г. Обнинск;
- III Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», 25-29.06.2024, пос. Эльбрус;
- Четвертой Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике ЭРАЭ-2025», 22-27.06.2025, пос. Эльбрус.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ и приравненных к ним научных изданиях, индексируемых в международных базах данных. Получен патент РФ.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, словаря терминов, списка литературы, включающего 137 наименований, приложения. Работа изложена на 150 страницах, содержит 37 рисунков, 28 таблиц.

Глава 1 Анализ литературы

1.1 Технология производства циркония для ядерного применения в России и за рубежом

Цирконий и гафний относятся к переходным металлам 4 группы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Некоторые их свойства приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Некоторые свойства Zr и Hf [35]

Параметр	Zr	Hf
Заряд ядра	40	72
Атомная масса	91,22	178,49
Электронная конфигурация	$[\text{Kr}]4d^2 5s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^2 6s^2$
Атомный радиус, нм	0,160	0,159
Ионный радиус Э^{4+} , нм	0,086	0,085
Температура плавления, °С	1857	2230
Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	0,18	105
Содержание в земной коре, мас. %	0,02	0,00032

Как следует из приведенных в таблице 1.1 данных, атомные и ионные радиусы Zr и Hf практически одинаковы, что объясняется сжатием электронных слоев при заполнении 4f-оболочки Hf. В связи с чем наблюдается сильное сходство химических и кристаллохимических свойств элементов и их соединений. Однако ядерные свойства, а именно, сечение захвата тепловых нейтронов, у Hf на три порядка выше, чем у Zr.

В связи с этим, если циркониевая продукция используется в областях, не связанных с атомной энергетикой (огнеупоры, керамика, коррозионностойкие сплавы для химической промышленности, катализаторы и т.д.), то очистка от Hf не производится, так как его примесь не оказывает отрицательного влияния на характеристики продукции. Единственная область применения Zr, где примесь Hf оказывает негативное влияние – ядерная техника, так как циркониевые сплавы с природным

содержанием Hf имеют сечение захвата нейтронов примерно в 20 раз выше, чем аналогичные сплавы, не содержащие Hf. Это обстоятельство привело к выделению отдельной группы продукции, обозначаемой как «цирконий для ядерного применения», которая отличается, в первую очередь, низким содержанием Hf. В соответствии с международными требованиями, содержание Hf в таком цирконии не должно превышать 0,01 мас. % [4].

Извлечение циркония из руд

Известно более 20 минералов циркония, из них в промышленном масштабе добывается только два:

- циркон, представляющий собой ортосиликат циркония, мировой объем добычи составляет более 1200 тыс. тонн/год [36, 37];
- бадделеит, природный диоксид циркония, объем производства не превышает 9,5 тыс. тонн/год [37].

Hf всегда сопутствует Zr в его минералах в количестве 0,5–3,0 мас. % (преимущественно 2,0–2,5 мас. %) по отношению к цирконию [17].

Циркон относится к трудноискрываемым минералам, основные способы его разложения можно разделить на три группы [5, 7, 17, 18]:

- *спекание (сплавление) циркона с вскрывающим агентом* с последующим выщелачиванием цирконийсодержащего продукта растворами кислот или водой. В качестве вскрывающих агентов применяются карбонаты натрия, кальция и магния, гидроксид натрия, а также гексафторсиликат калия.

Для атомной промышленности особое значение имеет последний метод, разработанный в 60-е годы XX века Н.П. Сажиним, Е.А. Пепеляевой и др. [38]. В связи с реализованной технологией очистки Zr от Hf методом дробной перекристаллизации K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 , данный метод вскрытия циркона был основой технологической схемы получения Zr для ядерного применения в СССР. Технология не утратила значения и в настоящее время и используется в АО ЧМЗ. Сплавление осуществляется во вращающихся печах при температуре 650–700 °С в присутствии KCl. Продукт спекания выщелачивается водой при температуре 80–90 °С.

- *термическое разложение циркона*. При температуре выше 1690 °С циркон

термодинамически нестабилен и распадается на оксид циркония и кремния, однако скорость разложения не позволяет широко использовать данный метод. В последнее время широко внедряется в промышленность технология карботермического восстановления циркона в электродуговых печах при температуре 2000 °С. Образующийся монооксид кремния удаляется из печи и окисляется воздухом в диоксид. Жидкий ZrO_2 с содержанием $SiO_2 < 0,2 \%$ сливается из печи и измельчается. В 2015 г. 44 % ZrO_2 в мире производилось данным методом [39].

- *хлорирование в присутствии углерода с десублимацией образующегося газообразного $ZrCl_4$. Интенсивное хлорирование циркона в смеси с углеродом начинается при температуре 800 °С, углерод сдвигает равновесие процесса вправо и снижает его температуру. В результате хлорирования образуются $ZrCl_4$ и $SiCl_4$, а также смесь CO_2 и CO , соотношение которых определяется содержанием углерода в исходной шихте и температурой процесса [17].*

В настоящее время преимущественно используются методы хлорирования в кипящем слое и в расплаве солей. Хлораторы кипящего слоя имеют высокую производительность и небольшие габариты, основной недостаток – повышенный пылеунос. Достоинством хлорирования в расплаве солей (применение нашли системы $KCl-NaCl$ и $KCl-NaCl-MgCl_2$) является упрощение процесса приготовления шихты, снижение пылеуноса, а также снижение температуры хлорирования.

Более экономичным и экологически приемлемым является хлорирование диоксида циркония (природного, т.е. бадделеита, или синтетического), так как при этом не образуется $SiCl_4$, что позволяет снизить расход хлора, упростить систему конденсации и значительно снизить образование отходов.

Разделение циркония и гафния

В процессе вскрытия циркониевого сырья и дальнейшей обработки полученных продуктов Hf сопутствует Zr и исходное соотношение Hf/Zr остается неизменным. Из-за близости физико-химические свойства соединений Zr и Hf их разделение требует проведения специальных многостадийных процессов.

С 1950-х годов XX века изучено несколько десятков вариантов технологий разделения Zr и Hf, среди которых могут быть выделены гидрометаллургические,

включающие стадию растворения в воде, и пирометаллургические, т.е. безводные.

К гидрометаллургическим технологиям относятся фракционное осаждение, ионный обмен, фракционная кристаллизация и жидкостная экстракция. Два последних метода нашли применение в промышленности [2, 6, 7, 17, 40, 41].

Для *фракционной кристаллизации* используются соли, в которых Zr и Hf входят в состав аниона, так как катионы Zr и Hf в водных растворах подвергаются гидролизу. Промышленное применение нашел процесс противоточной фракционной кристаллизации K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 , основанный на более высокой растворимости последнего. Существенная зависимость растворимости солей от температуры (с ростом температуры от 20 °С до 80 °С растворимость повышается примерно в 9 раз) позволяет осуществить изогидратную перекристаллизацию солей. По данным [42], для снижения соотношения Hf/Zr от 2,5 до 0,01 мас. % требуется 16–18 стадий перекристаллизации. На практике установлено [43], что за 18 стадий указанная очистка от Hf не достигается. По мере увеличения числа перекристаллизаций снижается выход годного и повышаются затраты на проведение процесса. В действующей технологии АО ЧМЗ очистка K_2ZrF_6 осуществляется до Hf/Zr ~0,08 мас. %, на последующей операции электролиза, за счет рафинирующего эффекта этого процесса, происходит снижение Hf/Zr до ~0,04 мас. % [44].

Достоинствами метода являются простота процесса и оборудования, отсутствие затрат на реагенты. Недостатками – невозможность очистки Zr от Hf ниже ~0,04 мас. %, периодический характер процесса, что обуславливает низкую производительность оборудования, а также невозможность получения чистого Hf.

Для *экстракционного разделения Zr и Hf* было изучено большое количество систем и экстрагентов [17]. Промышленное применение нашли два способа: экстракционное разделение тиоцианатов цирконила и гафнила метилизобутилкетонем (МИБК) в солянокислых растворах и экстракционное разделение нитратов цирконила и гафнила трибутилфосфатом (ТБФ) в азотнокислых растворах.

Технология экстракционного разделения МИБК (MIBK-thiocyanate process) была разработана в США [2]. Исходный раствор хлорида цирконила промывается МИБК для очистки от ионов железа, затем к нему добавляется тиоцианат аммония

для образования тиоцианатных комплексов Zr и Hf. Процесс противоточной экстракции имеет 10–15 стадий, включая экстракцию и реэкстракцию. Рафинат экстракции, в котором остается Zr, промывается чистым МИБК для удаления тиоциановой кислоты и обрабатывается H_2SO_4 для осаждения Zr в виде сложного сульфата $\text{Zr}_5\text{O}_8(\text{SO}_4)_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$. Осажденный сульфат переводится в гидроксид циркония, который фильтруется, промывается и прокаливается до ZrO_2 . Hf переходит в органическую фазу, из которой он реэкстрагируется H_2SO_4 и осаждается в виде гидроксида аммиаком. Метод позволяет производить Zr с содержанием Hf менее 25 ppm, и гафниевый продукт с содержанием Zr меньше 1 %. Процесс в настоящее время используется компаниями Wah Chang и Western Zirconium в США. Компания Cezus во Франции после внедрения экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 в 1980-х годах остановила экстракционное производство [2].

Достоинствами метода является высокая эффективность разделения и производительность оборудования. Недостатками - высокий расход реагентов и объем образующихся жидких отходов, а также высокая пожароопасность, токсичность и коррозионная активность МИБК.

Альтернативной технологией является экстракция нитрата цирконила ТБФ (в смеси с разбавителем) из азотнокислых растворов. При этом Zr извлекается в органическую фазу, а Hf остается в водной. Цирконий реэкстрагируется из органической фазы водой. Гидроксиды Zr и Hf осаждаются из водной фазы и прокаливаются до оксидов. В настоящее время этот процесс используется компанией NFC (Индия), в АО ЧМЗ (РФ) [45, 46] и на ряде предприятий Китая.

Достоинства метода, по сравнению с экстракцией МИБК, заключаются в исключении стадии очистки Zr от примесей (так как очистка осуществляется на этапе экстракции Zr в органическую фазу), низкой токсичности и пожароопасности ТБФ, возможности регенерации HNO_3 . Недостатки метода – невысокая концентрация Zr в водной фазе и, как следствие, низкая производительность оборудования, а также низкая стойкость ТБФ в кислых растворах.

Пирохимические методы разделения Zr и Hf, в связи с их высокой перспективностью, изучаются с 1950-х годов, предложено, как минимум, 16 технологий

[12, 47, 48].

Исходя из большей устойчивости соединений Hf по сравнению с соответствующими соединениями Zr предложены способы разделения, основанные на:

- преимущественном восстановлении $ZrCl_4$ в $ZrCl_3$;
- реакции хлоридно-оксидного обмена, в результате которой $HfCl_4$ предпочтительно переходит в HfO_2 при взаимодействии с ZrO_2 ;
- реакции обмена между расплавленными гесафторцирконатами (гафнатами) и расплавленными металлами, в результате которой металлический Hf преимущественно переходит в комплексный анион HfF_6^{2-} , вытесняя Zr из комплекса ZrF_6^{2-} ;
- преимущественном разложении K_2ZrCl_6 при повышенных температурах;
- преимущественном окислении $ZrCl_4$ кислородом.

Из перечисленных методов наиболее разработан первый, известный как субхлоридный метод или «Newnham process». Процесс был масштабирован до пилотной установки, где была продемонстрирована принципиальная возможность получения $ZrCl_4$ с содержанием Hf/Zr <100 ppm. Однако промышленной реализации метод не нашел, из-за ряда недостатков:

- необходимость поддержания температуры в узком диапазоне ((400±20) °C);
- сложность механического обновления поверхности порошка в реакторе;
- сложность организации процесса в непрерывном режиме.

Среди пирохимических методов особое значение имеют *методы, основанные на различии в летучести $ZrCl_4$ и $HfCl_4$* , так как они позволяют напрямую получить $ZrCl_4$, пригодный для получения металлического Zr натрий- или магнийтермическим восстановлением.

Данные о физико-химических свойствах $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ приведены в следующем разделе (таблица 1.6, стр. 44). Указанные хлориды при атмосферном давлении не образуют жидкую фазу, а переходят в газообразное состояние минуя жидкое. Жидкая фаза образуется только при избыточном давлении, кроме того, температурный диапазон жидкого состояния тетрахлоридов (разность температур между критической температурой и температурой тройной точки) очень узок и равен 68 °C для $ZrCl_4$ и 17 °C для $HfCl_4$.

Относительная летучесть HfCl_4 по отношению к ZrCl_4 над твердыми веществами в диапазоне температур 150–350 °С примерно равна 2 [49], что позволяет разделить их методом фракционной сублимации. Были предприняты попытки реализовать данный процесс [50, 51], однако низкая скорость массообмена между твердой и газовой фазой не позволила обеспечить приемлемую эффективность использования оборудования и производительность.

Относительная летучесть HfCl_4 по отношению к ZrCl_4 над жидкой фазой составляет 2,1–2,3 [52], что делает перспективным их разделение прямой ректификацией, однако из-за высокого давления паров тетрахлоридов при температуре плавления ректификация может быть осуществлена только при давлении порядка 30–45 атм. Предпринимались значительные усилия для реализации данного метода начиная с 1950-х годов [53, 54]. В Японии [55] проведен ряд экспериментов на опытной установке, включающей насадочный колонный аппарат высотой 5 м, внутренним диаметром 250 мм и толщиной стенки 30 мм, снабженный сферической кубовой частью с внутренним диаметром 1,9–2 м и толщиной стенки 50–65 мм. Содержание Hf в очищенном ZrCl_4 достигало 0,002 %. Оборудование выдерживало 20–50 запусков. Обращает на себя внимание чрезвычайно высокая металлоемкость аппаратуры (ориентировочная масса только кубовой части составляет 6 т) и низкий ресурс работы оборудования.

В институте «Гиредмет» проведен большой объем исследований на укрупненной установке, включающей насадочную ректификационную колонну внутренним диаметром 60 мм и высотой около 1,5 м. Процесс проводили в периодическом режиме, показана возможность получения ZrCl_4 с содержанием HfCl_4 0,03 мас. % [52].

Несмотря на очевидную привлекательность прямой ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 , технические сложности, связанные с необходимостью осуществления процесса при высоких давлениях, высокой коррозионной активностью и требуемой высокой точностью поддержания температуры, не позволили реализовать процесс в промышленном масштабе.

Для случаев, когда прямая ректификация не может быть применена, альтернативным является метод экстрактивной ректификации, основанный на введении в систему третьего компонента, называемого разделяющим агентом, который растворяет в себе разделяемые компоненты и позволяет организовать процесс массообмена между жидкой и паровой фазой при давлении, близком к атмосферному. В качестве такого агента может быть применен солевой расплав [56]. Выбор разделяющего агента является одним из ключевых вопросов технологии экстрактивной ректификации [15].

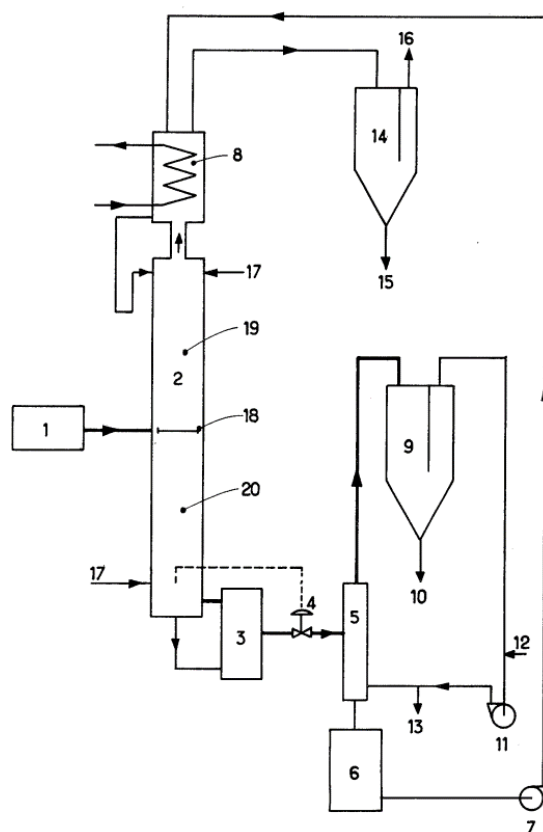
В 1976 г. Spink D.R. [57] получил патент на ректификационное разделение $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с использованием тройной эвтектики $NaCl-KCl-ZrCl_4$ (8 мол. % $NaCl$, 29 мол. % KCl , 63 мол. % $ZrCl_4$). Температура нижней части колонны составляет $400\text{ }^\circ\text{C}$, верхней – $325\text{ }^\circ\text{C}$. Для получения содержания Hf в кубовом остатке менее 0,01 % и содержания Zr в дистилляте менее 1 % достаточно 50 теоретических тарелок, что соответствует коэффициенту относительной летучести 1,7 во всем используемом диапазоне температур. Извлечение $ZrCl_4$ из кубового остатка является основной проблемой ректификации в расплаве солей, для практически полного удаления $ZrCl_4$ из смеси $NaCl-KCl-ZrCl_4$ необходим разогрев до $870\text{ }^\circ\text{C}$ при разрежении 46,6 кПа, что связано с высокой устойчивостью K_2ZrCl_6 и Na_2ZrCl_6 [58].

В 1975 г. Paul Besson и др. [12] представили процесс экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве хлоралюмината или хлорферрата щелочного металла. Важной особенностью способа является применение практически стехиометрического растворителя, имеющего формулу $nAlCl_3 \cdot pMeCl$, $nFeCl_3 \cdot pMeCl$ или $n(AlCl_3, FeCl_3) \cdot pMeCl$ ($Me = Na, K$), где отношение n/p поддерживается выше 0,95 добавками хлоридов алюминия и/или железа. В таблице 1.2 представлены данные по растворимости $ZrCl_4$ в хлоралюминатах и хлорферратах натрия и калия [12], которые демонстрируют, что соли калия предпочтительней соответствующих солей натрия, из-за более высокой растворимости в них $ZrCl_4$.

Таблица 1.2 – Растворимость $ZrCl_4$ в хлоралюминатах и хлорферратах К и Na [12]

Растворитель	Температура в ректификационной колонне, °С	Давление в ректификационной колонне, кПа	Растворимость $(Zr, Hf)Cl_4$, г/100 г растворителя
$KAlCl_4$	345	100	42,3
	345	122,7	46,8
	500	100	5,2
	500	1,7	0,6
$NaAlCl_4$	345	100	31,0
	345	122,7	35,1
$KFeCl_4$	345	100	112,5
$NaFeCl_4$	345	100	91,5

Значительное влияние температуры и давления на растворимость $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в $KAlCl_4$ и $KFeCl_4$ позволяет эффективно регенерировать разделяющий агент и извлекать растворенные $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ используя противоток азота или пониженное давление в относительно низкотемпературных условиях. В результате может быть получен $ZrCl_4$, содержащий менее 30 ppm $Hf/(Hf+Zr)$ и $HfCl_4$, содержащий менее 4,5 % $Zr/(Zr+Hf)$ [12]. Схема установки приведена на рисунке 1.1 [12].

Рисунок 1.1 – Схема установки ректификационного разделения $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KAlCl_4$ ($KFeCl_4$) [12]

Принцип работы установки, представленной на рисунке 1.1, заключается в следующем:

- в ректификационную колонну 2 подается пар $ZrCl_4$, содержащий $HfCl_4$, из сублиматора 1, насос 7 обеспечивает циркуляцию расплава через абсорбер/конденсатор 8, колонну 2, кипятильник 3, десорбционную колонну 5 и резервуар 6;

- пары $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ из колонны 2 насыщают разделяющий агент, поступающий в абсорбер/конденсатор 8, который охлаждается с помощью термостатического контура (на рисунке 1.1 не показан), до температуры примерно $350\text{ }^\circ\text{C}$;

- пары $ZrCl_4$, образующиеся в кипятильнике 3, движутся по ректификационной колонне 2 противотоком насыщенному расплаву, содержание $HfCl_4$ в котором снижается по мере движения в низ колонны 2. Температура кипятильника 3 составляет примерно $500\text{ }^\circ\text{C}$, при этом разделяющий агент, покидающий кипятильник 3 через клапан 4, содержит только несколько процентов $ZrCl_4$;

- в десорбционной колонне 5 практически весь $ZrCl_4$ удаляется из расплава потоком азота, который подается с расходом $1\text{--}4\text{ м}^3/\text{ч}$ на $6\text{--}10\text{ кг/ч}$ $ZrCl_4$ и циркулирует через бустерный насос 11. Азот выводит очищенный от гафния $ZrCl_4$ в конденсатор 9, где он конденсируется и выводится из схемы в контейнер 10;

- обогащенный по гафнию $ZrCl_4$ покидает абсорбер/конденсатор 8, конденсируется в конденсаторе 14 и выводится из схемы в контейнер 15.

Данная технология реализована в промышленном масштабе и находится в коммерческой эксплуатации на заводе Cezus компании Fromatome в г. Жарри, Франция [2, 11].

Относительно промышленной установки дополнительно известно [11], что в качестве разделяющего агента применяется хлоралюминат калия, который циркулирует с расходом более $10\ 000\text{ л/ч}$. Расход хлоридов (видимо, авторы имели в виду $ZrCl_4$ и $HfCl_4$) составляет $\sim 900\text{ кг/ч}$. Производительность установки около 850 кг/ч , что обеспечивает годовую производительность около 5500 т/год . Концентрация $HfCl_4$ в дистилляте составляет от 30 до 50 %.

Из данных [11, 12] не вполне ясно, почему в качестве разделяющего агента

выбран $KAlCl_4$, а не $KFeCl_4$. Учитывая, что требования по содержанию Al в циркониевой губке ядерного сорта значительно жестче, чем по содержанию Fe (75 ppm и 1500 ppm, соответственно) [59], для такого выбора должны быть серьезные причины. Обоснование такого выбора предлагают авторы [15] на основании результатов отгонки $ZrCl_4$ из расплава хлоралюминатов и хлорферратов калия и натрия, приведенных в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Результаты отгонки $ZrCl_4$ из расплавов хлоралюминатов и хлорферратов калия и натрия [15]

Расплав	Содержание $ZrCl_4$ перед отгонкой, г/100 г растворителя	Температура отгонки, °С	Содержание $ZrCl_4$ после отгонки, г/100 г растворителя
$KCl:AlCl_3$ 1:1,04	45	500	2,5
$KCl:FeCl_3$ 1:1	110	550	16,2
$NaCl:AlCl_3$ 1:1,04	30	500	9,6
$NaCl:FeCl_3$ 1:1	85	550 600	24,5 17,5

Из таблицы 1.3 следует, что $KAlCl_4$, в отличие от других солей, позволяет достичь практически полной отгонки $ZrCl_4$ при относительно низкой температуре.

Таким образом, из анализа литературы следует, что практическое применение нашли только три метода разделения Zr и Hf:

- дробная перекристаллизация K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 ;
- жидкостная экстракция $ZrO(SCN)_2$ и $HfO(SCN)_2$ МИБК или $ZrO(NO_3)_2$ и $HfO(NO_3)_2$ ТБФ;
- экстрактивная ректификация $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$.

Преимущества последнего пирохимического процесса по сравнению с гидрометаллургическими методами весьма существенные:

- не используются органические экстрагенты и другие химические реагенты;
- не образуются побочные продукты и снижается воздействие на окружающую среду;
- снижается расход хлора, электроэнергии и потери Zr благодаря исключительно второй стадии хлорирования;
- стабильность физических параметров (главным образом, температуры и

технологических потоков) облегчает контроль процессов с помощью автоматизированных систем, что повышает качество продукции [11].

Получение металлического циркония

Получение чистого Zr, пригодного для применения в ядерной энергетике, связано со значительными трудностями, вследствие его высокой химической активности и способности при повышенных температурах активно реагировать с кислородом, азотом, углекислым газом и парами воды. Примеси кислорода, азота и углерода в Zr сильно снижают его пластичность [3]. В этой связи, кислородсодержащие соединения при производстве металлического Zr, как правило, не используются, а процессы восстановления и плавки осуществляются в герметичном оборудовании в среде инертного газа или в вакууме.

Можно выделить три метода получения металлического Zr:

- металлотермическое восстановление;
- электролиз;
- термическая диссоциация.

Последний метод в варианте термической диссоциации ZrI_4 нашел применение для рафинирования металлического Zr и подробнее здесь не рассматривается.

В отношении *металлотермического получения циркония* термодинамические расчеты показывают, что для восстановления Zr из оксида может быть использован Ca, а из хлорида и фторида – Ca, Na или Mg [17]. Другие щелочные и щелочноземельные металлы неконкурентоспособны по экономическим соображениям.

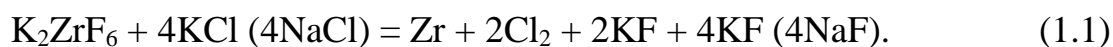
Доминирующее положение в промышленном производстве Zr занимает процесс магнийтермического восстановления его тетрахлорида, известный как процесс Кролля (Kroll process), названный в честь его разработчика [60], в результате процесса Zr получается в виде губки. Данный метод применяется во Франции, США, Индии и Китае [2], а с 2021 г. и в РФ [61].

Процесс включает в себя следующие операции: восстановление паров $ZrCl_4$ расплавленным Mg при температуре 780–920 °С в атмосфере аргона; вакуумную отгонку из реакционной массы $MgCl_2$ и непрореагировавшего Mg при температуре 920–930 °С и давлении $1,3 \cdot 10^{-2}$ – $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па; измельчение блока губки [7].

$ZrCl_4$ также может быть восстановлен Na или Ca. Натрийтермическое восстановление имеет ряд преимуществ, к которым относится более низкая температура плавления Na и возможность очистки полученного Zr от продуктов реакции гидрометаллургическими методами (так как NaCl устойчив к гидролизу). Несмотря на это, магнийтермический процесс имеет преимущественное распространение, что связано со сложностью поддержания температуры при натрийтермическом процессе (из-за большей энтальпии взаимодействия) и пожароопасностью натрия [2].

Электролитическое получение циркония из водных растворов невозможно, так как стандартный водородный потенциал Zr в водных растворах составляет минус 1,53 В [62], поэтому требуется использовать расплавы солей.

Промышленное применение нашел разработанный А.Н. Огаревым и др. [63] процесс электролитического получения Zr из K_2ZrF_6 в расплаве KCl–NaCl. На катоде происходит восстановление Zr, а на аноде разряжаются анионы Cl^- , так как их электродный потенциал в расплаве ниже, чем у ионов F^- (3,39 и 3,51 В, соответственно). Суммарное уравнение процесса электролиза имеет вид:



Процесс ведут в герметичных электролизерах в атмосфере аргона при температуре 750–800 °С. Катодный осадок, содержащий около 30% Zr, через шлюз выгружают в охлаждающую камеру, дробят, промывают водой и растворами кислот и высушивают. Накопление в расплаве KF и NaF приводит к повышению температуры плавления электролита и содержания CF_4 в анодном газе, поэтому требуется периодическая замена электролита [7, 17].

Так как напряжение разложения фторидов Hf выше, чем фторидов Zr, на катоде преимущественно выделяется Zr и электролиз имеет некоторый аффинажный эффект, который зависит от температуры и состава расплава и для условий применяемого на АО ЧМЗ процесса электролиза составляет ~2,5. Так как методом дробной перекристаллизации удается очистить K_2ZrF_6 до концентрации Hf/Zr ~0,08 мас. %, содержание Hf в ПЦЭ составляет ~0,04 мас. % [44]. В связи с этим, российские требования регламентируют содержание Hf в реакторных циркониевых сплавах не более 0,05 мас. %, при международных требованиях – не более 0,01 мас. % [64, 65].

Содержание остальных регламентируемых примесей в ПЦЭ не превышает их содержание в циркониевой губке, полученной по методу Кролля [2].

Вместе с тем, при высокотемпературных условиях проектной аварии с потерей теплоносителя LOCA (Loss-of-coolant Accident) для циркониевого сплава Э110, изготовленного на основе ПЦЭ, в отличие от того же сплава, изготовленного на основе губки, свойственно проявление ускоренного разрушающего «breakaway» окисления, которое сопровождается образованием растрескивающихся и осыпающихся оксидных пленок и снижением остаточной пластичности оболочки твэла вплоть до нулевых значений [8-10]. Исследования [66, 67] показали, что его причиной является остаточное содержание в Zr примеси фтора в количестве 4–5 ppm.

Промышленные схемы получения циркония для ядерного применения

Исходя из технологических, экономических и исторических факторов на основании вышеописанных методов вскрытия рудных концентратов, очистки от Hf и получения металлического Zr сформировались три промышленные схемы:

- фторидно-перекристаллизационно-электролизная, реализованная в АО ЧМЗ, предусматривает вскрытие цирконового концентрата K_2SiF_6 с последующей очисткой K_2ZrF_6 от K_2HfF_6 методом дробной перекристаллизации и получением ПЦЭ электролизом расплава K_2ZrF_6 [2, 5, 17, 42];

- хлоридно-экстракционно-магнетермическая, реализованная в США (Westinghouse, ATI Special Metals), Китае (State Nuclear Weike Zirconium Hafnium Co., China nuclear Jinhuan Zirconium Industry corp.), Индии (NFC), РФ (АО ЧМЗ), предусматривает вскрытие цирконового концентрата хлорированием либо спеканием со щелочами, экстракционную очистку от Hf, получение ZrO_2 , его хлорирование и магнетермическое получение губки из $ZrCl_4$ [2, 5, 17, 40, 48];

- хлоридно-ректификационно-магнетермическая, реализованная во Франции (Fromatome), предусматривает вскрытие цирконового концентрата хлорированием, очистку $ZrCl_4$ от $HfCl_4$ методом экстрактивной ректификации и магнетермическое получение губки из $ZrCl_4$ [2, 5, 11, 40, 48].

Вышеописанные схемы производства циркония приведены на рисунке 1.2.

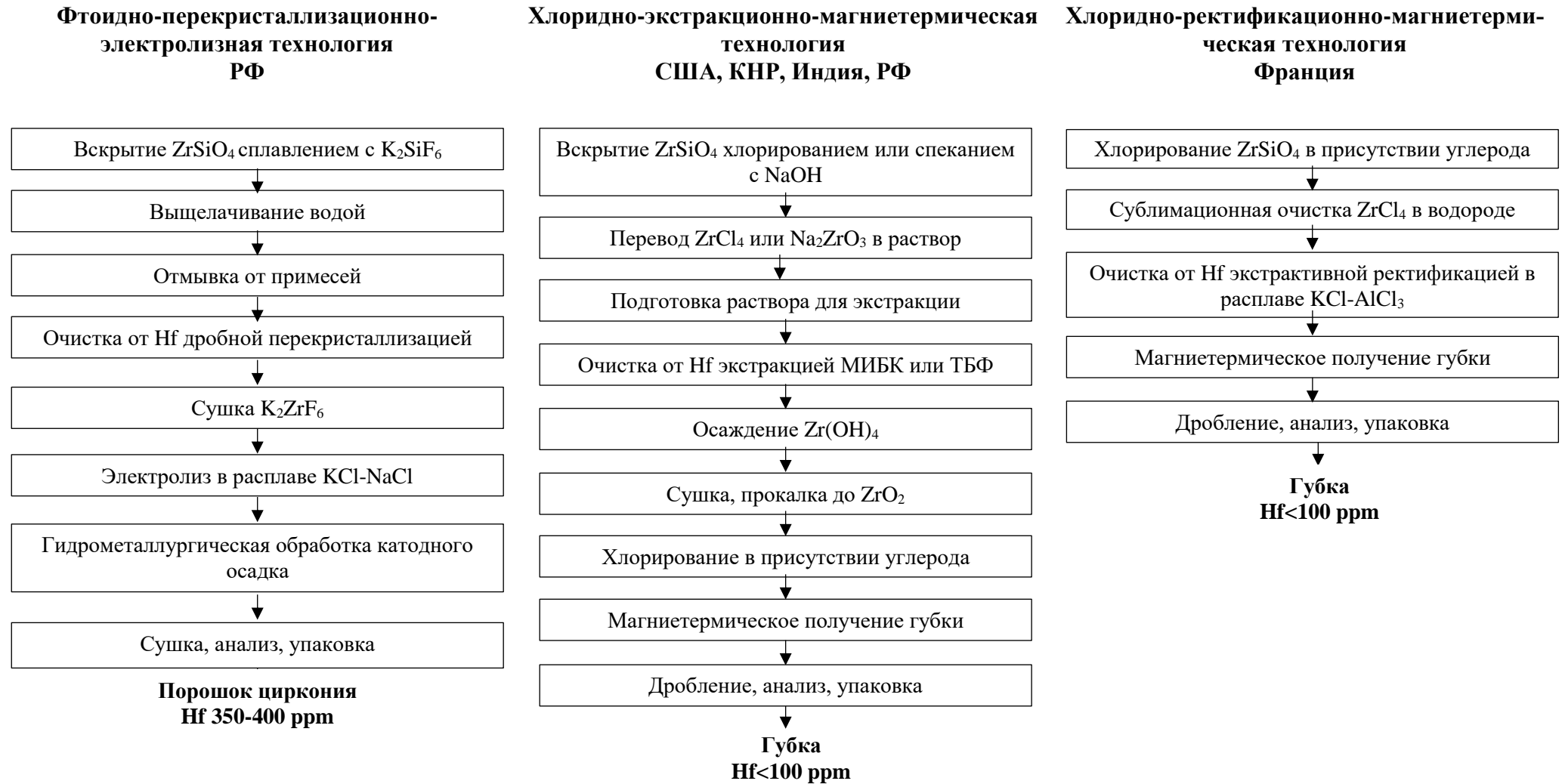


Рисунок 1.2 – Сравнение принципиальных схем производства циркония для ядерного применения [2, 5, 11, 17, 19, 40, 48]

Сравнение технологических схем, представленных на рисунке 1.2, показывает, что схема получения губки по хлоридно-ректификационно-магнетермической технологии содержит наименьшее количество операций, за счет того, что исключаются гидрометаллургические операции. В таблице 1.4 приведены расходы материалов при производстве чистого $ZrCl_4$ по различным технологиям [15].

Таблица 1.4 – Расходы материалов для производства чистого $ZrCl_4$ по различным технологиям (кг/кг ZrO_2) [15]

Материал	Метод очистки от гафния		
	Экстракция		Экстрактивная ректификация
	ТБФ	МИБК	
NaOH	4,5	0,99	1,3
HNO ₃ (58%)	18,0	-	-
HCl	-	3,2	-
H ₂ SO ₄	0,35	1,35	-
Растворитель	0,20	0,17	-
Разбавитель	0,2	0,17	-
NH ₄ CNS	-	0,13	-
Na ₂ CO ₃	0,5	-	-
Фильтрующий материал	0,25	-	-
NH ₃	1,8	1,5	-
Нефтяной кокс	0,22	0,52	0,4
Cl ₂	1,6	3,5	2,6

Из таблицы 1.4 следует, что расход материалов на производство $ZrCl_4$, очищенного от Hf методом экстрактивной ректификации, значительно ниже, чем по другим вариантам.

Расчеты себестоимости 1 т Zr, полученного по хлоридно-ректификационно-магнетермической технологии, показали снижение общих затрат по сравнению с действующей фторидно-перекристаллизационно-электролизной технологией АО ЧМЗ на 27 %. Выход годного повышается с 58 до 89 %, снижаются энергозатраты и численность основного производственного персонала, рентабельность продукции повышается с 14 до 46% [68].

Сравнение преимуществ и недостатков различных технологических схем производства циркония по данным [15] представлено в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Сравнение различных процессов очистки Zr от Hf [15]

Показатель	Метод очистки от гафния		
	Экстракция		Экстрактивная ректификация
	ТБФ	МИБК	
Извлечение (Циркон – ZrCl ₄), %	58	80	98
Потребление энергии циркон – губка ядерного сорта (600 т/год), кВт·ч	90	65	40
Другое	<ol style="list-style-type: none"> 1. Низкие затраты на обслуживание 2. Компактная установка 3. Нет проблем с конструкционными материалами 4. Высокая загрузка 5. ТБФ имеется в наличии 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Дешевые расходные материалы и меньший расход реагентов 2. Высокая концентрация потока 3. Hf переходит в органическую фазу 4. Высокий коэффициент разделения 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Меньшее количество операций и выше выход годного 2. Наименьший расход реагентов 3. Сухой процесс 4. Низкое потребление энергии 5. Hf извлекается 6. Низкая стоимость 7. Возможность разделения до любой степени путем повторного использования 8. Требуется только контроль температуры и расхода, возможно применение компьютера для контроля качества 9. Нет второй стадии хлорирования 10. Нет побочных продуктов 11. Простота восстановления растворителя

Данные таблицы 1.5 демонстрируют преимущества процесса экстрактивной ректификации в расплаве солей по сравнению с экстракционной очисткой.

Таким образом, технико-экономический анализ схем получения Zr для ядерного применения, реализованных на российских и зарубежных предприятиях, показывает, что хлоридно-ректификационно-магнито-термическая технология является наиболее предпочтительной с точки зрения количества технологических операций, расхода реактивов и энергоресурсов, образования отходов, себестоимости и качества получаемого Zr.

Ключевым этапом указанной технологии является экстрактивная ректификация тетрахлоридов циркония и гафния в расплаве KCl–AlCl₃. Для определения объема данных, необходимых для разработки процесса, проведен анализ литературы по процессу экстрактивной ректификации.

1.2 Разработка процессов экстрактивной ректификации

Экстрактивная ректификация является специальным методом ректификации, применяемым для разделения компонентов с относительной летучестью, близкой к 1, или азеотропных смесей. Суть метода заключается в добавлении к разделяемым веществам дополнительного жидкого компонента, называемого растворителем или разделяющим агентом, а в иностранной литературе – специальным термином «entrainer». В данной работе используется термин «разделяющий агент».

Экстрактивная ректификация органических веществ широко применяется в нефтехимической и химической промышленности [69–76]. Изучению данного процесса в настоящее время уделяется значительное внимание, по данным [72] в базе данных Scopus за период с 2000 по 2016 г. выявлено 1125 литературных источников по теме экстрактивной ректификации.

По современной классификации [72] разделяют экстрактивную ректификацию с тяжелым (температура кипения выше, чем у разделяемых веществ), легким (температура кипения ниже, чем у разделяемых веществ) и промежуточным разделяющим агентом. Так как изучаемая в данной работе система $ZrCl_4-HfCl_4-AlCl_3-KCl$ относится к первому типу, далее будет обсуждаться только экстрактивная ректификация с тяжелым разделяющим агентом. На рисунке 1.3 представлена типичная схема установки экстрактивной ректификации [69].

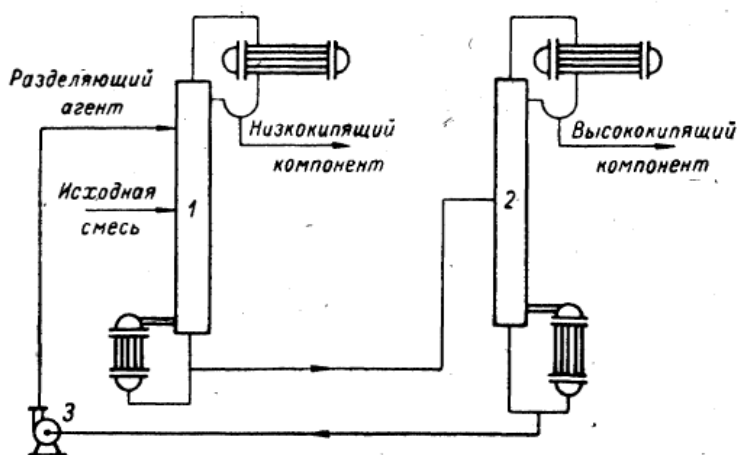


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема установки экстрактивной ректификации [69]

Как следует из рисунка 1.3, разделяющий агент подается в ректификационную колонну 1 на некотором расстоянии от ее верха, стекает вниз с флегмой и выводится из колонны 1 вместе с кубовым остатком, что требует использования дополнительной колонны 2 для отделения высококипящего компонента от разделяющего агента.

Авторы [77] рассматривают экстрактивную ректификацию как направленное преобразование фазового равновесия за счет введения дополнительного компонента – разделяющего агента, в результате чего происходит переход от базовой диаграммы состояния n -компонентной смеси к диаграмме состояний более высокой размерности $(n+r)$ с другим, более благоприятным, характером расположения областей ректификации или с большей разницей в летучести компонентов.

К разделяющему агенту, помимо общих требований, таких как термическая устойчивость, доступность, дешевизна, безопасность в обращении, низкая коррозионная активность, предъявляются и специфические требования: высокая растворимость компонентов разделяемой смеси и легкость его регенерации из смеси после ректификации [69, 78].

Данные о парожидкостном равновесии

Основой для разработки процесса ректификации являются данные о парожидкостном равновесии разделяемой смеси. Равновесие жидкость-пар многокомпонентной смеси, в самом общем виде, может быть представлено функцией отображения множества (т.е. симплекса) составов жидкой фазы X в множество составов паровой фазы Y , т.е.

$$f: X \rightarrow Y, \quad (1.2)$$

где f : означает, что каждому составу жидкой фазы X , который характеризуется набором концентраций $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, ставится в соответствие термодинамически равновесный ему состав газовой фазы Y с концентрациями $\{y_1, y_2, \dots, y_n\}$.

Для бинарной смеси такое соответствие описывается кривой равновесия жидкость-пар. Для многокомпонентных смесей в совмещенном концентрационном симплексе жидкой и паровой фаз совокупность нод жидкость-пар, соединяющих равновесные фазы, образует некоторое векторное поле, которое отражает физико-

химическую природу рассматриваемой смеси. Точки, в которых составы равновесных фаз равны друг-другу и, соответственно, длина вектора ноды равна нулю, называются особыми точками, которые отвечают чистым компонентам или азеотропным составам [79, 80].

В графическом виде для трехкомпонентных смесей парожидкостное равновесие может быть представлено поверхностями кипения и конденсации и набором векторов между ними в треугольной призме, основанием которой является треугольник состава, а ребром – температура. Сечение этих поверхностей (при постоянном давлении) плоскостью постоянной температуры дает изотермы жидкости (линию постоянной температуры кипения) и пара (линию постоянной температуры конденсации). Треугольная диаграмма, на которой отображены изотермы жидкости и пара, соединенные равновесными нодами, называются картой изотерм. Из-за сложности анализа таких диаграмм на практике они применяются редко [81].

Широкое применение нашел метод представления парожидкостного равновесия трехкомпонентных смесей с помощью линий дистилляции (в англоязычной литературе называемых «residue curve», т.е. кривыми остатка), описывающих изменение состава кубового остатка в процессе равновесной открытой дистилляции, так как ход указанных линий определяется только парожидкостным равновесием и отражает все особенности фазового равновесия [72, 79, 81, 82].

Для количественного описания парожидкостного равновесия широко применяется величина, называемая коэффициентом относительной летучести [83, 84]. Для идеальных систем он равен отношению давления паров чистых компонентов, для реальных растворов определяется по формуле:

$$\alpha_{in} = \frac{P_i^0 \gamma_i}{P_n^0 \gamma_n}, \quad (1.3)$$

где α_{in} – коэффициент относительной летучести;

P^0 – давление пара чистого компонента;

γ – коэффициент активности;

i и n – индексы, относящиеся, соответственно, к данному компоненту и второму компоненту, как правило, наиболее высококипящему компоненту смеси.

С другой стороны, коэффициент относительной летучести равен отношению коэффициентов распределения:

$$\alpha_{in} = \frac{K_i}{K_n} = \frac{y_i/x_i}{y_n/x_n}, \quad (1.4)$$

где K – коэффициент распределения компонентов i и n ;

y и x – концентрации, соответственно, компонентов в паровой и жидкой фазе.

Зная коэффициенты относительной летучести компонентов смеси, можно рассчитать равновесные концентрации компонентов в паровой фазе для заданного состава жидкости по уравнению:

$$y_i = \frac{\alpha_{in} x_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_{in} x_i}, \quad (1.5)$$

где y_i и x_i – мольная доля компонента i , соответственно, в газовой фазе и жидкой фазе.

Для детального анализа диаграмм трехкомпонентных систем применяются единичные K -линии (кривые единораспределения) и единичные α -линии (кривые единойлетучести), которые делят диаграмму трехкомпонентной смеси на области порядка летучести. Азеотропный состав всегда лежит на единичной α -линии, однако, могут существовать единичные α -линии, не связанные с азеотропными точками, наличие таких кривых накладывает ограничения на условия процесса ректификации [81, 85].

В соответствии с общепринятой в настоящее время топологической классификацией диаграмм фазового равновесия жидкость-пар [80] для зеотропных систем (класс 0.0-1) определено 33 вида диаграмм, отличающихся расположением областей K -упорядоченности [86]. Для зеотропных смесей, не имеющих на диаграмме единичной α -линии, разделение компонентов теоретически может быть осуществлено при любом флегмовом числе и расходе разделяющего агента. Если на диаграмме имеется единичная α -линия, расход разделяющего агента и флегмовое число влияют на возможные продукты разделения и изменяя их можно выделить в качестве дистиллята один или другой компонент. [87]

Данные о парожидкостном равновесии смеси могут быть получены экспериментальными, либо расчетными методами.

Экспериментальные методы сводятся к установлению действительного состояния термодинамического равновесия между двумя областями измерительной установки и отбору проб из этих областей для анализа состава. Несмотря на кажущуюся простоту, получение точных данных о равновесии представляет значительные трудности, требует создание достаточно сложного оборудования и высоких трудозатрат. К основным экспериментальным методам относятся дистилляционный, циркуляционный и динамический методы. Подробный обзор этих методов и соответствующих им приборов приведен в работах [83, 84, 88–90].

В настоящее время разработан ряд математических моделей для расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем. Модели базируются на количественной оценке неидеальности паровой и жидкой фаз на основании различных теорий растворов, к числу которых относятся решеточные модели, модели локальных составов, групповые модели и их сочетания [79, 89, 91].

Современные модели, такие как Wilson, NRTL (Non-Random Two-Liquid), UNIQUAC (Universal Quasichemical), UNIFAC (Uniquac Functional Group Activity Coefficients) позволяют с приемлемой точностью рассчитать парожидкостное равновесие многокомпонентных систем на основании экспериментальных данных по свойствам чистых компонентов и бинарных смесей компонентов, входящих в многокомпонентную смесь [69, 73, 79, 92], и широко используются для получения соответствующих данных с учетом областей применения и ограничений указанных моделей [75, 76, 93–95].

Расчет процесса экстрактивной ректификации

Авторы [72], проанализировав большой объем литературы, пришли к выводу, что в самом общем виде разработка процесса экстрактивной ректификации включает следующие этапы:

- определение возможности применения экстрактивной ректификации для разделения данной смеси веществ и выбор разделяющего агента на основании анализа диаграмм состояния соответствующих трехкомпонентных смесей. Критерий выполнимости процесса сформулирован авторами [87, 96];

- определение конфигурации установки и условий эксплуатации, которые включают флегмовое или паровое число, соотношение расходов разделяющего агента и питания, позволяющее получить требуемую чистоту и выход продуктов;

- анализ состава жидкости и профиля ректификации на диаграмме состояния трехкомпонентной смеси для каждой (выпарная, экстрактивная и ректификационная) секции колонны. Процесс считается выполнимым, если профили пересекаются друг с другом и соединяют состав верхней и нижней секций колонны;

- оптимизация процесса для повышения качества разделения, выхода продукта, снижения потребления энергии или улучшения экономических показателей.

Предельным случаем экстрактивной ректификации является использование нелетучего разделяющего агента (каким является хлоралюминат калия). В этом случае жидкая фаза содержит на один компонент больше, чем паровая. Таким образом, в любом сечении концентрационного треугольника при постоянной концентрации разделяющего агента концы всех нод жидкость-пар лежат на ребре треугольника [74]. Диаграмма траекторий экстрактивной ректификации бинарной смеси с нелетучим агентом приведена на рисунке 1.4 [77].

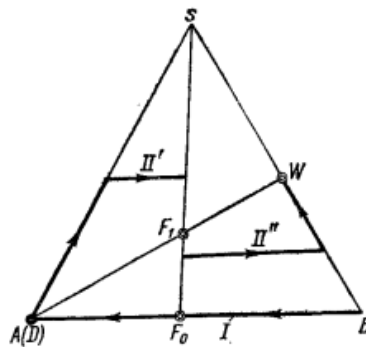


Рисунок 1.4 – Диаграмма траектории экстрактивной ректификации бинарной смеси с нелетучим разделяющим агентом [77]

На рисунке 1.4 используются следующие обозначения:

A, B и S – разделяемые компоненты и разделяющий агент, соответственно;

W и D – состав кубового остатка и дистиллята, соответственно;

F_0 и F_1 – состав разделяемой смеси и смеси на тарелке питания, соответственно;

I, II' и II'' – траектории паровой фазы, жидкой фазы в укрепляющей и жидкой фазы в исчерпывающей частях колонны, соответственно.

Как можно видеть из рисунка 1.4, концентрация разделяющего агента в пределах укрепляющей и исчерпывающей части колонны остается неизменной, изменяется только содержание разделяемых компонентов. В точке ввода питания концентрация разделяющего агента меняется скачком.

Точный расчет процесса экстрактивной ректификации может быть выполнен методом «от тарелки к тарелке», который заключается в совместном решении уравнений материального и теплового баланса и уравнений, описывающих условия равновесия между жидкостью и паром [69]. Метод, в его наиболее распространенной форме, основан на использовании понятия «теоретическая тарелка», для которой принимается, что между покидающим тарелку паром и находящейся на ней жидкостью устанавливается равновесие.

В связи со сложной зависимостью состава продуктов разделения от условий проведения процесса, расчеты проводятся методом последовательных приближений. Изначально задается состав дистиллята или кубовой жидкости, при этом из условий материального баланса однозначно определяется состав второго потока (при заданном расходе и составе разделяемой смеси). При каждом последовательном расчете принятый состав одного из продуктов разделения корректируют таким образом, чтобы рассчитанный методом «от тарелки к тарелке» состав второго продукта разделения с заданной точностью совпал с составом, вытекающим из материального баланса.

Следующим этапом расчета является определение температуры кипения кубовой жидкости полученного состава при выбранном давлении. Температуру кипения находят методом итераций, так, чтобы заданное давление совпало с давлением паров, рассчитанным по формуле:

$$P = \sum_{i=1}^n x_i P_i^0 \gamma_i, \quad (1.6)$$

где x_i – молярная концентрация компонента в жидкости;

P_i^0 – давление паров чистого компонента;

γ_i – коэффициент активности компонента.

Определив температуру кипения кубовой жидкости и значение P_i^0 рассчитывают состав равновесного пара по уравнению:

$$y_i = \frac{x_i P_i^0 \gamma_i}{\sum_{i=1}^n x_i P_i^0 \gamma_i}, \quad (1.7)$$

где обозначения аналогичны формуле (1.6).

Затем, задавшись значением флегмового числа, исходя из материального баланса рассчитывается состав жидкости, стекающей с тарелки, находящейся над кубом. Совместным решением уравнений материального и теплового баланса рассчитываются расход пара, образующегося в кубе, и расход жидкости, стекающей с нижней тарелки.

Расчет по описанной схеме производится последовательно для каждой тарелки исчерпывающей части колонны вплоть до тарелки питания. Положение тарелки питания определяется из соотношения:

$$\frac{x_{n,n}}{x_{v,n}} \geq \frac{x_{n,f}}{x_{v,f}} \geq \frac{x_{n,m}}{x_{v,m}}, \quad (1.8)$$

где $x_{n,n}$ и $x_{v,n}$ – мольные доли, соответственно, низко- и высококипящего компонента;

f – индекс, относящийся к разделяемой смеси;

n и m – индексы, относящиеся, соответственно, к тарелкам, расположенным над и под тарелкой питания.

Расчет укрепляющей части колонны проводится по аналогичной схеме.

Расчеты выполняются для ряда значений флегмовых чисел, затем на основании анализа полученной зависимости числа теоретических тарелок от флегмового числа выбираются оптимальные условия процесса [69].

Трудность вышеописанного метода расчета «от тарелки к тарелке», помимо большого объема расчетов, заключается в том, что не всегда имеются данные о теплофизических свойствах растворов.

Во многих случаях, в частности при разделении смесей веществ, близких по химической природе, концентрация разделяющего агента и энтальпия жидкости по высоте колонны изменяется мало. При этом роль разделяющего агента может быть сведена только к изменению относительной летучести компонентов смеси.

Принимая соответствующее значение коэффициента относительной летучести, можно рассчитать процесс экстрактивной ректификации без учета наличия разделяющего агента в смеси. Это чрезвычайно упрощает задачу, поскольку, оперируя относительными концентрациями компонентов смеси, можно свести расчет процесса экстрактивной ректификации к расчету обычной ректификации [69].

С увеличением концентрации разделяющего агента коэффициент относительной летучести компонентов исходной смеси все в меньшей степени зависит от их относительного содержания. Благодаря этому, при большой концентрации разделяющего агента в расчет может приниматься средние значения коэффициента относительной летучести, зависящее от концентрации разделяющего агента в жидкости и не зависящее от соотношения количеств исходных веществ в смеси. Связанная с этим допущением погрешность тем меньше, чем меньше степень неидеальности заданной смеси.

Указанные допущения о постоянстве мольных потоков пара и флегмы по высоте колонны и постоянстве коэффициентов относительной летучести компонентов разделяемой смеси широко применяются при расчете процесса экстрактивной ректификации, что существенно упрощает процедуру расчета [69, 78, 97].

В этом случае, для бинарной смеси минимальное число тарелок (при бесконечном флегмовом числе), необходимое для обеспечения заданного разделения, определяется по уравнению Фенске [69, 78]:

$$n + 1 = \frac{\lg\left(\frac{x_{d,1}x_{w,2}}{x_{d,2}x_{w,1}}\right)}{\lg\alpha_{cp}}, \quad (1.9)$$

Где $x_{d,1}$, $x_{d,2}$, $x_{w,1}$, $x_{w,2}$ – концентрации первого и второго компонентов в дистилляте и кубовой жидкости, соответственно;

α_{cp} – средний коэффициент относительной летучести компонентов.

Если пренебречь изменением расхода жидкости и пара по высоте колонны, то минимальное флегмовое число определяется условиями равновесия на тарелке питания. В случае подачи в колонну исходной смеси, нагретой до температуры кипения, минимальное флегмовое число определяется по уравнению:

$$R_{\min} = \frac{1}{\alpha_p - 1} \left(\frac{x_d}{x_f} - \frac{\alpha_p(1-x_d)}{1-x_f} \right), \quad (1.10)$$

где α_p – коэффициент относительной летучести первого и второго компонентов в присутствии разделяющего агента;

$x_{d,f}$ – мольная доля компонента в дистилляте и исходной смеси, соответственно.

Рабочее флегмовое число принимается с избытком от минимального.

Число тарелок в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны при рабочем флегмовом числе может быть найдено с помощью широко известных методов, применяемых для расчета процессов ректификации бинарных смесей, которые подробно описаны в литературе [98–103]. В общем виде, «классический» термодинамический расчет ректификационной колонны для бинарной смеси включает следующие шаги:

- составление внешнего материального баланса;
- определение температурного режима и рабочего давления;
- определение флегмового числа и подвода тепла;
- составление теплового баланса колонны;
- определение внутренних материальных потоков колонны;
- определение числа теоретических тарелок;
- определение числа реальных тарелок;
- гидравлический расчет, при проведении которого определяются основные размеры колонны и ее внутренних устройств.

В настоящее время для расчета процесса ректификации широко применяются программные комплексы, такие как HYSYS, Aspen Plus, Pro II, ProVision и др.

Постановка задачи проектирования

Выделяют три варианта постановки задачи для расчёта процесса ректификации: проектная, поверочная и проектно-поверочная [104, 105]. Для каждой постановки задачи существует свой набор фиксируемых переменных (спецификация задачи), причем неправильный выбор закрепленных параметров может привести к получению неоптимальных результатов расчета [106, 107].

Процесс ректификации многокомпонентной смеси при допущении постоянства мольных потоков пара и жидкости описывается системой уравнений [100]:

$$\begin{cases} Fx_{F,i} = Dx_{D,i} + Wx_{W,i} \\ Gy_{n-1,i} = Lx_{n,i} + Dx_{D,i} \text{ (выше ввода питания)} \\ Lx_{n,i} = Gy_{n-1,i} + Wx_{W,i} \text{ (ниже ввода питания)}, \\ y_{n,i} = \frac{\alpha_i x_{n,i}}{\sum_{i=1}^b \alpha_i x_{n,i}} \text{ (} i = 1, 2, \dots, b; n = 1, 2, \dots, N \text{)} \end{cases} \quad (1.11)$$

где F, D, W – расход, соответственно, исходной смеси, дистиллята и кубового остатка;

G и L – расход, соответственно, газа и жидкости в сечении колонны;

x, y – мольные доли компонента, соответственно, в жидкости и паре;

α – коэффициент относительной летучести компонента смеси относительно наименее летучего;

i – индекс, обозначающий компонент смеси;

n – индекс, обозначающий номер тарелки колонны (нумерация снизу);

F, D, W – индексы, обозначающие, соответственно, исходную смесь, дистиллят и кубовый остаток.

Число закрепленных переменных не должно превышать числа степеней свободы, которое определяется как разность между общим числом переменных и числом независимых уравнений, связывающих эти переменные [107]. Для ректификационной колонны, имеющей N ступеней разделения, парциальный кипятильник и полный конденсатор, число степеней свободы равно: $C + 2N + 9$, где C – число компонентов разделяемой смеси [108].

При проектном расчете процесса ректификации обычно задают свойства потока питания (расход, состав, давление и температуру) и концентрации ключевых компонентов в дистилляте и кубовом остатке [109]. При этом необходимо определить технологические параметры процесса, необходимое число тарелок и конструктивные параметры оборудования.

Материальный баланс колонны, разделяющей тройную смесь, определяется системой трех уравнений [78]:

$$\begin{cases} F = D + W \\ Fx_{F1} = Dx_{D1} + Wx_{W1}, \\ Fx_{F3} = Dx_{D3} + Wx_{W3} \end{cases} \quad (1.12)$$

где обозначения аналогичны формуле (1.11).

Индексы 1 и 3 относятся, соответственно, к первому и третьему компонентам разделяемой смеси. Уравнение баланса по второму компоненту самостоятельного значения не имеет.

Для закрепления конкретного режима разделения сырья заданного состава с заданным расходом (F , x_{F1} , x_{F3}) необходимо задать значение трех из 6 оставшихся неизвестных. Чаще всего задается концентрация x_{W1} наиболее летучего продукта в кубовом остатке и концентрация x_{D3} наименее летучего компонента в дистилляте, что позволяет варьировать значения еще одного параметра.

Материальный баланс колонны экстрактивной ректификации с нелетучим разделяющим агентом может быть описан системами уравнений [77]:

- для укрепляющей части колонны:

$$\begin{cases} y_i = (m + m_s)x_i + (1 - m)x_{i,D} \text{ (для летучих компонентов)} \\ (m + m_s)x_s = m_s \text{ (для разделяющего агента)} \end{cases}, \quad (1.13)$$

- для исчерпывающей части колонны:

$$\begin{cases} y_i = (m' + m_s)x_i + (1 - m' - m_s)x_{i,W} \text{ (для летучих компонентов)} \\ (m' + m_s)x_s = m_s \text{ (для разделяющего агента)} \end{cases}, \quad (1.14)$$

где $m = R/(R+1)$, $m_s = S^*/(R + 1)$, $m' = (R + f)/(R+1)$;

$R = L/D$, $S^* = S/D$, $f = F/D$;

L , D , S , F –расходы, соответственно, флегмы, дистиллята, разделяющего агента и питания;

y_i , x_i – мольные доли компонента, соответственно, в паровой и жидкой фазе;

x_s – мольная доля разделяющего агента;

$x_{i,D}$, $x_{i,W}$ – мольные доли i -го компонента, соответственно, в дистилляте и кубовом остатке.

Как следует из уравнений (1.12) и (1.14), положение рабочих линий процесса зависит от расхода разделяющего агента (который входит в величину m_s), соответственно, для разделения одной и той же смеси компонентов возможно бесконечно

большое число режимов, отличающихся, при фиксированных результатах разделения, расходом разделяющего агента.

В этой связи, концентрация разделяющего агента является важным параметром для процесса экстрактивной ректификации [69, 77]. С повышением концентрации разделяющего агента увеличивается относительная летучесть разделяемых компонентов и, соответственно, снижается необходимое число тарелок, но увеличивается расход тепла и диаметр колонны [78].

Дефлегматор

Дефлегматор ректификационной колонны предназначен для полной или частичной конденсации выходящих из колонны паров дистиллята и возврата части дистиллята в колонну в виде жидкости (флегмы).

Как правило, при экстрактивной ректификации разделяющий агент подается в колонну на некотором расстоянии от ее верха. Часть колонны, находящаяся выше точки его ввода, называется секцией извлечения и предназначена для отделения разделяющего агента от дистиллята. Поэтому в дефлегматор поступает дистиллят, очищенный от разделяющего агента и расчет дефлегматора для колонны экстрактивной ректификации не отличается от его расчета для обычной ректификации.

По уравнению теплового баланса [69, 100] оценивается количество теплоты, которое необходимо отвести:

$$Q_D = Q_W + FI_F + SI_S - DI_D - WI_W \pm Q_{\text{п}}, \quad (1.15)$$

где Q_D – количество тепла, отводимого в дефлегматоре;

Q_W – количество тепла, подводимого в кипятильнике;

$Q_{\text{п}}$ – тепловые потери;

F, S, D и W – расходы, соответственно, питания, разделяющего агента, дистиллята и кубового остатка;

I – энтальпии соответствующих жидкостей.

Дальнейший расчет сводится к определению поверхности теплообмена по стандартным методикам расчета теплообменных аппаратов [100, 110].

Однако для экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ вышеописанный подход не применим. Особенность процесса заключается в том, что $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ не

могут находиться в жидкой фазе при приемлемых давлениях, поэтому без введения разделяющего агента в дефлегматор колонны сформировать поток флегмы невозможно. Таким образом, дефлегматор колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ является своего рода абсорбером.

Однако абсорберы работают в режиме избирательного поглощения одного или нескольких компонентов из газовой смеси, содержащей нерастворимый компонент (газ-носитель) [99–102, 110, 111]. В случае дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в аппарат поступает смесь только двух газов: $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, оба из которых растворимы в разделяющем агенте, а газ-носитель отсутствует.

Вопросы расчета, конструирования и эксплуатации таких аппаратов в литературе не описаны.

Регенерация разделяющего агента

Особенностью процесса экстрактивной ректификации является необходимость регенерации разделяющего агента, т.е. его отделения от продуктов разделения, выводимых из куба колонны. Поскольку идеальное отделение невозможно, разделяющий агент, подаваемый в колонну, неизбежно содержит примесь высококипящего компонента, что приводит к его попаданию в дистиллят и снижению качества последнего. С увеличением содержания высококипящего компонента в разделяющем агенте быстро растет число тарелок, необходимых для получения дистиллята требуемого качества, что определяет жесткие требования к процессу регенерации [69].

Вопрос регенерации разделяющего агента для экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ является одним из ключевых аспектов технологии. Как отмечают [15], именно возможность эффективного извлечения $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ после ректификации стала основной причиной применения на заводе Cezus хлоралюмината, а не хлорфerrата калия, несмотря на жесткие требования по содержанию алюминия в цирконии для ядерного применения.

Известно, что на заводе Cezus из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ после ректификации $ZrCl_4$ десорбируется азотом, расход которого составляет $50 \text{ м}^3/\text{ч}$, при расходе

хлоралюмината калия более 10 000 л/ч, температура и достигаемые концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после десорбции не указаны [11].

На опытной установке в научно-исследовательском центре им. Х. Бхабхи (Индия) регенерацию расплава $KCl-AlCl_3$ осуществляли десорбцией смеси $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ из расплава потоком азота при температуре 500 °С, однако остаточное содержание $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в разделяющем агенте не анализировали [15].

Другие данные по процессу регенерации расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ в литературе отсутствуют.

Экстрактивная ректификация $ZrCl_4$ и $HfCl_4$

Литературные данные по процессу разделения $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ методом экстрактивной ректификации крайне ограничены. Данные о французской установке представлены в докладе [11], а также в ряде патентов [12–14], где информация практически полностью дублируется, и носит весьма общий характер.

В статье [56] представлены результаты разработки ректификационной колонны для разделения $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ методом экстрактивной ректификации в расплаве $NaCl-KCl$ с мольным соотношением 8:29. Данные по парожидкостному равновесию были получены математической обработкой экспериментальных результатов [111]. Система была представлена как двухкомпонентная, состоящая из гипотетических компонентов: $ZrCl_4$ в расплаве солей (т.е. $ZrCl_4-NaCl-KCl$) и $HfCl_4$ в расплаве солей (т.е. $HfCl_4-NaCl-KCl$). Исходя из структурного сходства компонентов было принято, что система подчиняется закону Рауля. С использованием коммерческого программного продукта ASPEN HYSYS было выполнено проектное исследование колонны экстрактивной ректификации, определено необходимое число тарелок и флегмовое число для разделения исходной смеси, содержащей 1,6 % $HfCl_4$, на $ZrCl_4$ с содержанием $HfCl_4$ менее 0,04 мас. % и дистиллят с содержанием $HfCl_4$ 10 %. Также был проведен анализ зависимости энергозатрат от числа тарелок, на основании которого принято оптимальное число тарелок 75. Следует отметить, что вопрос регенерации разделяющего агента оставлен без рассмотрения. Дистиллят предполагается выводить в жидком виде, однако тот факт, что $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в указанных условиях не образуют жидкой фазы оставлен без внимания.

Авторы [15] исследовали процесс экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$ с мольным соотношением 1:1,04 на опытной установке, включающей ректификационную колонну с 12 ситчатыми тарелками. Для расчета числа тарелок была разработана компьютерная программа, основанная на аналитическом методе МакКейба-Тиле. Исходя из полученного на опытной установке коэффициента относительной летучести, равного 1,161, рассчитано, что для снижения содержания Hf с 2,5 до 0,01 мас. %, при получении в дистилляте 96 мас. % Hf, необходима 101 теоретическая тарелка. По сути, как признают авторы [15], работа ограничена только проверкой осуществимости разделения $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

Таким образом, имеющихся в литературе данных по технологии разделения $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ методом экстрактивной ректификации совершенно недостаточно для создания промышленного производства.

Для расчета процесса экстрактивной ректификации и разработки оборудования необходимы данные о свойствах компонентов разделяемой смеси и разделяющего агента, в том числе о парожидкостном равновесии в образуемых ими системах. В этой связи необходимо провести анализ литературных данных по свойствам системы $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$, индивидуальных компонентов и бинарных смесей, ее образующих.

1.3 Свойства системы $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ и ее компонентов

$ZrCl_4$ и $HfCl_4$

Кристаллы $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ имеют моноклинную сингонию, в кристаллической решетке каждый атом Zr (Hf) связан с 6 атомами хлора, 4 из которых мостиковые, полученные октаэдры соединены друг с другом одним из ребер и образуют зигзагообразную цепочку [17, 113].

В жидкой фазе $ZrCl_4$ образует молекулярный раствор, состоящий, преимущественно, из мономерных молекул с небольшой долей димеров Zr_2Cl_8 [97].

В паровой фазе молекулы $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ практически мономерны [17, 18, 20], содержание димеров при 459 К не превышает 0,04 % [21]. Молекулы $ZrCl_4$ и $HfCl_4$

представляют собой правильные тетраэдры с практически одинаковой длиной связи: 2,32 Å и 2,33 Å для Zr–Cl и Hf–Cl, соответственно [20, 114].

Некоторые свойства ZrCl₄ и HfCl₄ приведены в таблице 1.6 [51, 115].

Таблица 1.6 – Некоторые свойства ZrCl₄ и HfCl₄ [52, 115]

Параметр	ZrCl ₄	HfCl ₄
Температура сублимации при атмосферном давлении, °С	331	317
Температура тройной точки (температура плавления), °С	438	432
Давление в тройной точке, кПа	2236	4501
Критическая температура, °С	505	449
Критическое давление, кПа	5776	5776

Из таблицы 1.6 следует, что ZrCl₄ и HfCl₄ легко сублимируют, но плавятся при относительно высокой температуре.

Зависимость давления насыщенного пара над жидкими ZrCl₄ и HfCl₄ от температуры описывается уравнениями [17]:

$$\lg P_{\text{ZrCl}_4} = -\frac{3469}{T} + 9,089 \pm 0,005 \quad (710 - 775 \text{ K}); \quad (1.16)$$

$$\lg P_{\text{HfCl}_4} = -\frac{3266}{T} + 9,1604 \pm 0,0002 \quad (705 - 720 \text{ K}), \quad (1.17)$$

где P_{ZrCl_4} и P_{HfCl_4} – давление (мм. рт. ст.) насыщенного пара ZrCl₄ и HfCl₄;

T – абсолютная температура.

Парожидкостное равновесие в системе ZrCl₄–HfCl₄ изучено достаточно полно, авторы [52, 115] отмечают, что система ZrCl₄–HfCl₄ практически идеальна, летучесть HfCl₄ превышает летучесть ZrCl₄ в 2,1–2,3 раза.

Система AlCl₃–KCl

Система хорошо изучена, наиболее полный обзор имеющихся данных представлен в монографии [22]. В системе образуется конгруэнтно плавящийся KAlCl₄ ($t_{\text{пл.}} = 256 \text{ °C}$) и имеются две эвтектики: образованные соединениями KAlCl₄–KCl и KAlCl₄–AlCl₃ [22]. С учетом этого, система AlCl₃–KCl условно разделяется на две подсистемы, существенно различающихся по свойствам [22–24]:

- подсистема, соответствующая мольному соотношению AlCl₃/KCl < 1, состоит из KCl и KAlCl₄ и характеризуется низким давлением паров и относительно

высокой температурой кристаллизации (от 250 до 776 °С). Ионный состав расплава преимущественно определяется равновесиями:



Концентрация ионов Cl^- определяется избытком KCl .

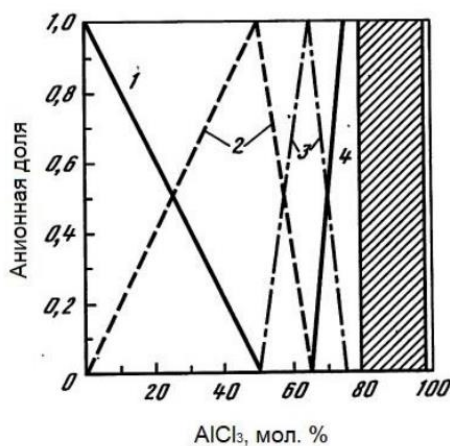
- подсистема, соответствующая мольному соотношению $\text{AlCl}_3/\text{KCl} > 1$, состоит из KAlCl_4 и AlCl_3 и характеризуется высоким давлением паров и низкой температурой кристаллизации (от 128 до 250 °С). Избыточный AlCl_3 связывает ионы AlCl_4^- по уравнению:



Концентрация хлорид-ионов определяется равновесием реакции:



На основе данных инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и ядерного магнитного резонанса авторами [22] получена схематическая диаграмма, отражающая зависимость анионного состава расплава $\text{AlCl}_3\text{--KCl}$ от мольной концентрации AlCl_3 , которая представлена на рисунке 1.5.



1 — Cl^- ; 2 — AlCl_4^- ; 3 — Al_2Cl_7^- ; 4 — $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$

Рисунок 1.5 – Зависимость анионного состава расплава KCl--AlCl_3 от содержания AlCl_3 [22]

Как можно видеть из рисунка 1.5, при достижении эквимольного соотношения AlCl_3/KCl происходит качественное изменение ионного состава расплава: хло-

рид-ионы полностью связываются в ионы AlCl_4^- . Эти изменения отражаются на физико-химических, электрохимических и термодинамических свойствах расплава. В частности, потенциал индикаторного алюминиевого электрода скачкообразно уменьшается вблизи эквимольного состава, отражая резкий переход от кислых свойств расплава к основным [31].

Системы KCl-ZrCl_4 и KCl-HfCl_4

В системах KCl-ZrCl_4 и KCl-HfCl_4 образуется по одному конгруэнтно плавящемуся соединению: K_2ZrCl_6 ($t_{\text{пл.}} = 798 \text{ }^\circ\text{C}$) и K_2HfCl_6 ($t_{\text{пл.}} = 802 \text{ }^\circ\text{C}$), и имеется по две эвтектики: образованная соединениями $\text{K}_2\text{ZrCl}_6\text{-KCl}$ ($\text{K}_2\text{HfCl}_6\text{-KCl}$) и $\text{K}_2\text{ZrCl}_6\text{-ZrCl}_4$ ($\text{K}_2\text{HfCl}_6\text{-HfCl}_4$).

Расплавленные смеси с высокой концентрацией соответствующего тетрахлорида (выше 33,3 мол. %) почти при всех составах имеют давления паров до нескольких десятков атмосфер даже вблизи температур ликвидуса, исключение составляют области легкоплавких эвтектик $\text{K}_2\text{ZrCl}_6\text{-ZrCl}_4$ ($\text{K}_2\text{HfCl}_6\text{-HfCl}_4$), над которыми давление паров ниже атмосферного.

K_2ZrCl_6 и K_2HfCl_6 при высокой температуре диссоциируют на KCl и ZrCl_4 (HfCl_4). K_2HfCl_6 более устойчив, чем K_2ZrCl_6 , температура разложения составляет $863 \text{ }^\circ\text{C}$ и $830 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно [25, 116, 117].

В расплавах KCl-ZrCl_4 и KCl-HfCl_4 тетрахлориды Zr и Hf прочно связаны в комплексные анионы ZrCl_6^{2-} и HfCl_6^{2-} . Методом спектроскопии комбинационного рассеяния обнаружили также наличие анионов Zr_2Cl_9^- и Hf_2Cl_9^- [26].

Системы $\text{ZrCl}_4\text{-AlCl}_3\text{-KCl}$ и $\text{HfCl}_4\text{-AlCl}_3\text{-KCl}$

Авторы [27, 28] изучили тройные системы $\text{ZrCl}_4\text{-AlCl}_3\text{-KCl}$ и $\text{HfCl}_4\text{-AlCl}_3\text{-KCl}$ методом термического анализа и построили диаграммы плавления, которые приведены на рисунке 1.6.

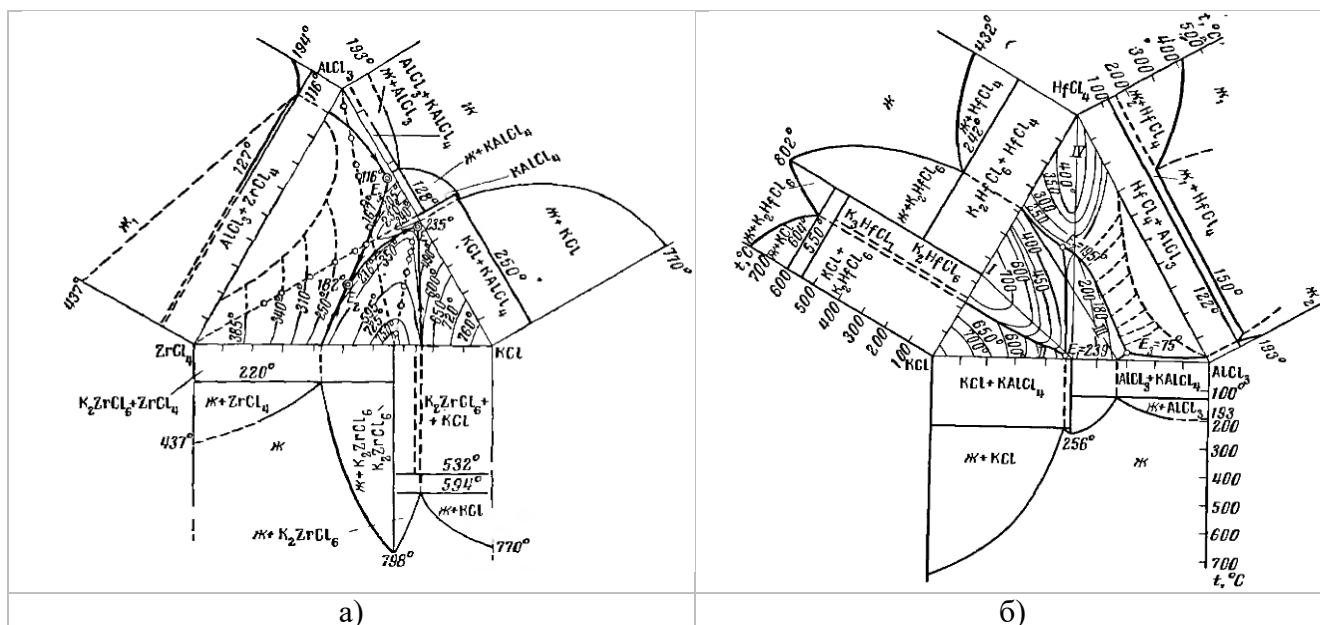


Рисунок 1.6 – Диаграммы плавления систем [27, 28]:

а) $ZrCl_4$ – $AlCl_3$ – KCl

б) $HfCl_4$ – $AlCl_3$ – KCl

Как можно видеть из рисунка 1.6, диаграммы плавления систем $ZrCl_4$ – $AlCl_3$ – KCl и $HfCl_4$ – $AlCl_3$ – KCl имеют аналогичный вид:

- пять полей первичной кристаллизации, соответствующих выделению из расплава KCl , K_2ZrCl_6 (K_2HfCl_6), $KAlCl_4$, $ZrCl_4$ ($HfCl_4$) и $AlCl_3$;

- три точки тройной эвтектики, соответствующих совместной кристаллизации: $KCl + KAlCl_4 + K_2ZrCl_6$ (K_2HfCl_6); K_2ZrCl_6 (K_2HfCl_6) + $ZrCl_4$ ($HfCl_4$) + $KAlCl_4$ и $AlCl_3 + ZrCl_4$ ($HfCl_4$) + $KAlCl_4$.

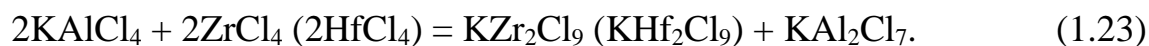
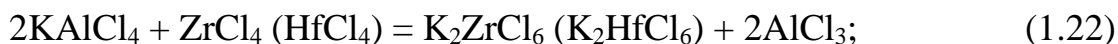
На внутренних разрезах диаграмм, соответствующих системам $ZrCl_4$ – $KAlCl_4$ и $HfCl_4$ – $KAlCl_4$, обнаружена простая эвтектика. Данные по составу и температуре плавления эвтектик, полученные различными авторами, приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Состав и температура плавления эвтектик $ZrCl_4$ – $KAlCl_4$ и $HfCl_4$ – $KAlCl_4$ по данным авторов [28, 29, 117]

Показатель	$ZrCl_4$ – $KAlCl_4$			$HfCl_4$ – $KAlCl_4$	
	[28]	[29]	[117]	[29]	[117]
Состав эвтектики, мол. % $ZrCl_4$ ($HfCl_4$)	9,02	8	35	17,1	45
Температура, °С	243	246	180	234,5	203

Как следует из таблицы 1.7, данные, полученные разными авторами, существенно отличаются.

При растворении $ZrCl_4$ или $HfCl_4$ в жидком $KAlCl_4$ протекают реакции:



Равновесие реакций (1.22) и (1.23) сдвинуто в левую сторону, что подтверждается незначительным давлением паров $AlCl_3$ над расплавом $KAlCl_4-ZrCl_4$ ($HfCl_4$) и снижением электропроводности расплава $KAlCl_4-ZrCl_4$ при увеличении содержания $ZrCl_4$ [118].

Соответственно, $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $AlCl_3-KCl$ могут находиться в молекулярной либо ионной форме в зависимости от равновесия реакций:



Существует узкий диапазон концентраций ионов Cl^- , в котором Hf находится преимущественно в форме $HfCl_4$, а Zr остается преимущественно в форме $ZrCl_6^{2-}$, именно в этом диапазоне наблюдается более высокая летучесть $HfCl_4$ по сравнению с $ZrCl_4$ и возможно эффективное разделение $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ [23].

Парожидкостное равновесие в системах $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$, $HfCl_4-AlCl_3-KCl$ изучено авторами [16, 27–30, 120], исследованные составы, условия проведения экспериментов и полученные результаты приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Данные по парожидкостному равновесию в системах $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$ и $HfCl_4-AlCl_3-KCl$, полученные авторами [16, 27–30, 119]

Источник	[27, 28]	[29]	[16]	[30]	[120]
Метод исследования	Метод потока в атмосфере хлора	Метод равновесного испарения	Метод переноса	Квазистатический метод и метод радиоактивных меток с использованием изотопа ^{95}Zr	Не указан
Содержание $ZrCl_4$ ($HfCl_4$)	17,6–22,2 мол. %	$ZrCl_4$ 36 мас. % $HfCl_4$ 1,4 мас. %	16,5–30,0 мол. %	2,3–10,01 мас. % (содержании $HfCl_4$ 0,01–0,06 мас. %)	Не указано
Мольное соотношение $AlCl_3/KCl$	0,75	1,04	1,04	1,0	1,04
Температура, °C	200–375	450	212–348	248–443	350
Давление паров $ZrCl_4$, мм. рт. ст.	$\lg P = -3461/T + 7,69$ при C_{ZrCl_4} 22,23 мол. %; $\lg P = -3467/T + 7,58$ при C_{ZrCl_4} 16,66 мол. %	10^5 Па, однако, непонятно, как определялось, учитывая, что эксперименты проводились в запаянных ампулах	Аппроксимирующее уравнение не приведено	$\lg P = 4,273 \cdot 10^{-2} C - 28881,71/T + 6,61$, при $520 < T < 640$ К, $2 < C_{ZrCl_4} < 10$ мас. %	Не указано
Коэффициент относительной летучести $HfCl_4/ZrCl_4$	2–2,5 при температуре >250 °C	1,29±0,04	~1,5 при C_{ZrCl_4} 16,5–23,4* мол. %	Не определялось	1,18
* При концентрации $ZrCl_4$ более 23,4 мол. % при достижении линии ликвидуса давление паров становится равным давлению чистых $ZrCl_4$ или $HfCl_4$, что, указывает на существование твердой фазы, поэтому использование концентрации $>23,4$ мол. % не рекомендуется.					

Из таблицы 1.8 можно видеть, что исследования проводились в разных диапазонах температур и концентраций. Для обеспечения возможности сравнения полученных авторами [16, 28, 30] данных по давлению паров $ZrCl_4$ над расплавом $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$ на рисунке 1.7 представлена зависимость давления от концентрации $ZrCl_4$ в расплаве при температуре 550 К.

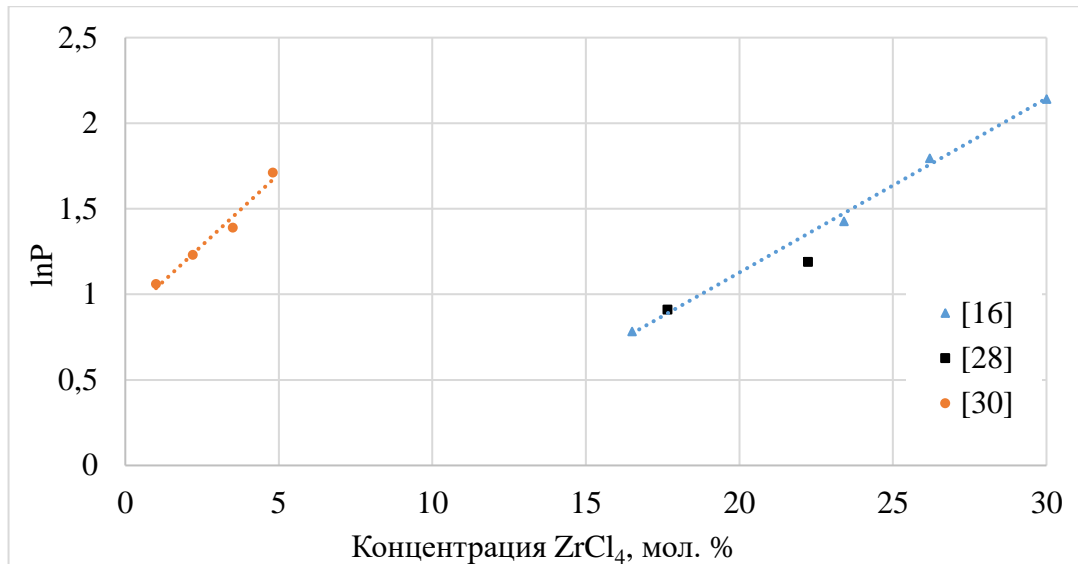
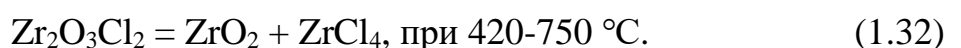
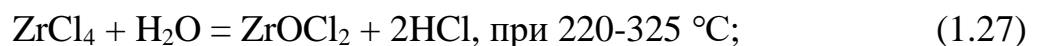
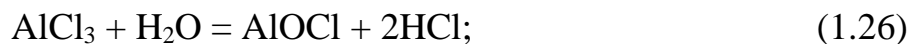


Рисунок 1.7 – Зависимость давления от концентрации $ZrCl_4$ в расплаве при температуре 550 К по данным авторов [16], [28], [30]

Из рисунка 1.7 следует, что данные [16] и [28] удовлетворительно согласуются (несмотря на то, что получены для расплавов с разным мольным соотношением $AlCl_3/KCl$), а [30] дают существенно более высокие значения давления паров.

Полученные авторами [16, 27–29, 120] значения коэффициента относительной летучести $ZrCl_4$ по отношению к $HfCl_4$ составляют от 1,18 до 2,5. Большой объем исследований по определению данного параметра был проведен по заказу АО ЧМЗ в АО «ВНИИХТ», ИВТЭ УрО РАН и АО «РИТМ», полученные результаты были приняты для расчета колонны экстрактивной ректификации АО ЧМЗ, поэтому в данной работе вопрос по определению коэффициента относительной летучести не рассматривается.

$AlCl_3$, $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ имеют высокую гигроскопичность и склонность к гидролизу. Возможно протекание следующих реакций [17, 22, 116]:



Для соединений Hf характерны реакции, аналогичные (1.27), (1.28)–(1.32).

В продуктах гидролиза образцов $\text{AlCl}_3\text{--KCl}$ при комнатной температуре наряду с фазой $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обнаружено аморфное гало, связанное с образованием рентгеноаморфного AlOCl [121].

Al_2O_3 заметно растворим в хлоралюминатных расплавах, для расплава с мольным соотношением $\text{AlCl}_3/\text{KCl} = 1$ зависимость растворимости от температуры (в интервале температур 250–450 °С) описывается уравнением [22]:

$$\lg S_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -2,409 + 180/T, \quad (1.33)$$

где $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – растворимость Al_2O_3 в мольных долях.

Выводы по главе 1

1. Анализ известных технологий получения Zr от вскрытия рудных концентратов до получения металла для ядерного применения показал, только три метода разделения Zr и Hf нашли промышленное применение. При этом, реализованные за рубежом методы жидкостной экстракции и экстрактивной ректификации в расплаве солей позволяют обеспечить содержание гафния в цирконии <0,01 мас. %, а реализованный в РФ метод фракционной перекристаллизации обеспечивает более высокое содержание гафния на уровне 0,04 мас. %, что не удовлетворяет международным требованиям к циркониевым реакторным сплавам.

2. Основной способ производства металлического Zr за рубежом – магнетермическое восстановление его тетрахлорида. Только в РФ реализован альтернативный процесс электролиза фторцирконата калия. При этом примесь фтора, определяемая способом получения ПЦЭ, приводит к более низкой стойкости сплавов, изготовленных на его основе, при условиях проектной аварии LOCA.

3. Технико-экономический анализ схем получения Zr для ядерного применения показал, что хлоридно-ректификационно-магнетермическая технология является наиболее предпочтительной с точки зрения числа технологических операций, расхода реактивов и энергоресурсов, себестоимости и качества получаемого Zr.

4. Ключевым переделом указанной технологии является экстрактивная ректификация тетрахлоридов циркония и гафния в расплаве KCl--AlCl_3 .

5. Основой для расчета процесса экстрактивной ректификации являются данные о парожидкостном равновесии в системах, образуемых компонентами разделяемой смеси и разделяющим агентом.

6. Свойства бинарных систем $ZrCl_4-HfCl_4$, $AlCl_3-KCl$, $ZrCl_4-KCl$ и $HfCl_4-KCl$ изучены достаточно полно, в то время как данные о свойствах (в т.ч. о фазовых равновесиях) тройных систем $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$ и $HfCl_4-AlCl_3-KCl$, а тем более четверной системы $ZrCl_4-HfCl_4-AlCl_3-KCl$, недостаточны и противоречивы.

7. Мольное соотношение $AlCl_3/KCl$ в расплаве $ZrCl_4-HfCl_4-AlCl_3-KCl$ оказывает существенное влияние на осуществление процесса ректификации.

8. В литературе не описаны вопросы конструирования, расчета и эксплуатации дефлегматора колонны экстрактивной ректификации для процессов, в которых разделяемые вещества не образуют жидкой фазы (как $ZrCl_4$ и $HfCl_4$).

9. Регенерация разделяющего агента – один из ключевых этапов процесса экстрактивной ректификации. В литературе практически отсутствует информация об этом процессе применительно к экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

10. Анализ литературы подтверждает актуальность исследований по:

- определению параметров процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и условий работы дефлегматора ректификационной колонны;
- определению параметров процесса десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и условий регенерации расплава $KCl-AlCl_3$ после экстрактивной ректификации;
- разработке способа контроля соотношения $AlCl_3/KCl$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ в процессе экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

Глава 2 Методика проведения исследований

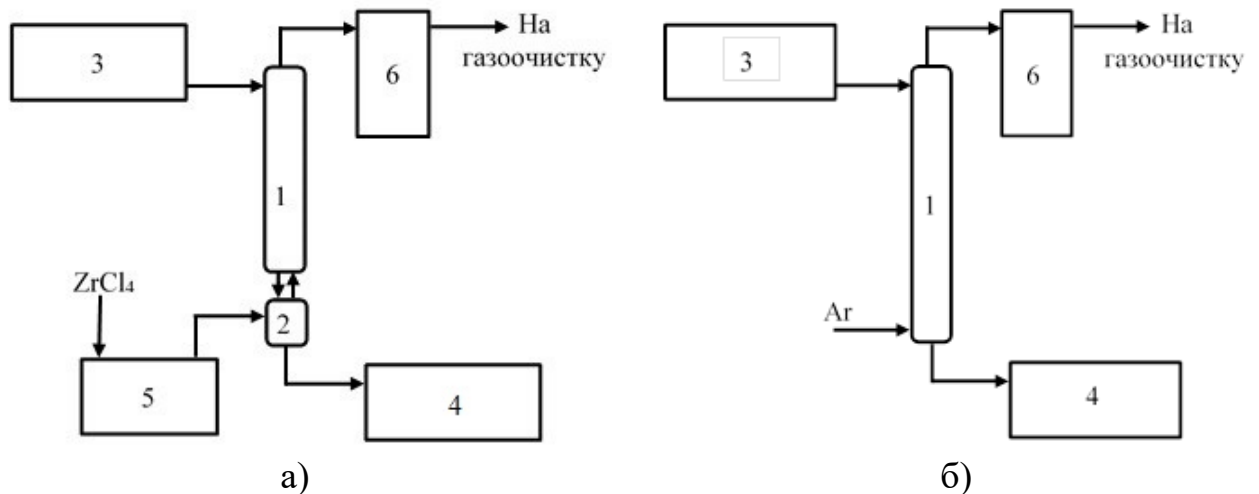
2.1 Опытная установка

Исследование процессов абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и десорбции $ZrCl_4$ из указанного расплава осуществлялось на опытной установке, разработанной АО «СвердНИИхиммаш» по техническому заданию, выполненному с участием автора данной работы, и смонтированной в АО ЧМЗ. Внешний вид установки показан на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Внешний вид опытной установки для изучения процессов абсорбции и десорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3$

Установка спроектирована таким образом, что после проведения переконфигурации на ней возможно изучать как процесс абсорбции, так и процесс десорбции $ZrCl_4$. Принципиальные схемы установки показаны на рисунке 2.2 [122, 123].



1 – колонный аппарат, 2 – аппарат охлаждения, 3 – питающий бак, 4 – приемный бак, 5 – испаритель, 6 - конденсатор

Рисунок 2.2 – Принципиальные схемы опытной установки в конфигурации:
 а) для изучения процесса абсорбции; б) для изучения процесса десорбции $ZrCl_4$

В обеих конфигурациях установки общим являются:

- колонный аппарат (1);
- питающий бак (3) для подачи в колонный аппарат (1) расплава, объем бака выбран таким образом, чтобы обеспечить возможность подачи расплава постоянного состава в течение нескольких суток;
- приемный бак (4) для сбора расплава после колонного аппарата (1) или аппарата охлаждения (2);
- конденсатор (6) для конденсации паров $ZrCl_4$ после колонного аппарата (1).

В конфигурации для изучения процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ (рисунок 2.2а) установка дополнительно включает:

- аппарат охлаждения (2) с тремя массообменными тарелками колпачкового типа, снабженный патрубками для ввода пара $ZrCl_4$ и вывода насыщенного расплава, а также устройством отбора проб расплава. Аппарат охлаждения предназначен для предварительного охлаждения пара $ZrCl_4$, поступающего из испарителя (5) с температурой выше $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, перед подачей в колонный аппарат (1) для исключения перегрева расплава на нижних тарелках колонного аппарата (1) выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- испаритель с загрузочным устройством (5) для испарения твердого $ZrCl_4$.

Оборудование (кроме конденсатора (6)) и трубопроводы оснащены системами электрообогрева, поддержания заданной температуры и теплоизолированы. Температура поверхности оборудования и трубопроводов поддерживалась не ниже 330 °С для предотвращения конденсации $ZrCl_4$.

Колонный аппарат (1) оснащен системой воздушного охлаждения для отвода тепла, выделяющегося при растворении $ZrCl_4$.

Оборудование снабжено датчиками контроля температуры (термопреобразователями) УТП-106 с пределом погрешности измерения в измеряемом диапазоне температур (от 150 до 600 °С) ($\pm 0,5$) %.

Баки (3) и (4) снабжены радиоизотопными уровнемерами LevelPRO. Расход расплава рассчитывался по изменению уровня в баке (3) за заданный интервал времени на основании предварительно полученной градуировочной кривой «уровень – объем». Погрешность измерений расхода расплава составляла (± 2) л/ч.

На трубопроводе подачи пара $ZrCl_4$ из испарителя (5) в аппарат охлаждения (2) и трубопроводе вывода газа из колонного аппарата (1) в конденсатор (6) установлены узлы измерения давления.

Обоснование параметров и конструкции колонных аппаратов опытной установки

При разработке опытной установки, исходя из габаритов места ее размещения, характеристик периферийного оборудования и экономических соображений заданы следующие ограничения:

расход расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$не более 45,0 л/ч
 расход пара $ZrCl_4$не более 16,0 кг/ч
 расход аргона.....не более 1,5 м³/ч
 высота колонного аппарата.....не более 4,0 м.

Выбор типа тарелок колонных аппаратов осуществлялся в соответствии с методикой, изложенной в [100, 111]. В качестве основных критериев оценки выбраны показатели:

- большая область устойчивой работы;
- возможность использования в агрессивных средах;

- возможность отвода тепла (актуально для абсорбционного аппарата);
- возможность работы при малых нагрузках по газу (актуально для верхних тарелок абсорбционного аппарата);
- легкость пуска и остановки.

Для каждого типа тарелки каждому показателю присвоен балл от 0 до 5, характеризующий степень пригодности данного типа тарелок, определенный в соответствии с [100, с. 203, таблица 5.2]. Результаты сравнения четырех типов тарелок приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты сравнения разных типов тарелок

Показатель	Тип тарелки			
	колпачковая	ситчатая	клапанная	провальная
Большая область устойчивой работы	4	4	5	1
Возможность использования в агрессивных средах	2	3	2	4
Возможность отвода тепла	1	3	2	3
Возможность работы при малых нагрузках по газу	3	2	5	2
Легкость пуска и остановки	4	2	4	2
Сумма баллов	14	14	18	12

Из таблицы 2.1 следует, что максимальное количество баллов по оцениваемым показателям имеет тарелка клапанного типа, однако от использования данного типа тарелок отказались в связи с низкой надежностью работы движущихся элементов (клапанов) в условиях высокой коррозионной активности расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$.

Второе место по числу баллов занимают тарелки колпачкового и ситчатого типа, которые и выбраны для использования в колонных аппаратах опытной установки.

От использования тарелок провального типа отказались в связи с характерным для них узким диапазоном устойчивой работы.

Диаметр колонного аппарата определяли по формуле [98, 103]:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q}{3600 \cdot \pi \cdot \omega}}, \quad (2.1)$$

где Q – расход газа через колонный аппарат;

ω – скорость газа в полном сечении колонного аппарат.

Допустимая скорость газа в колонном аппарате определялась по формуле [98, 103]:

$$\omega = 0,305c \sqrt{\frac{\rho_{ж}-\rho_{г}}{\rho_{г}}}, \quad (2.2)$$

где c – коэффициент, зависящий от расстояния между тарелками и уровня жидкости на тарелке [103, с. 231, таблица 7];

$\rho_{ж}$ и $\rho_{г}$ – плотность, соответственно, жидкости и газа.

При расстоянии между тарелками 150 мм максимальная допустимая скорость газа в колонном аппарате составляет 0,24 м/с. Диаметр колонного аппарата, рассчитанный по формуле (2.1), для условий максимального расхода газа составляет 86,6 мм. Конструктивно принят диаметр 100 мм.

Расстояние между тарелками определялось как сумма высот барботажного слоя и сепарационного пространства. Высоту сепарационного пространства вычисляли исходя из допустимого брызгоуноса с тарелки, принимаемого равным не более 0,1 кг жидкости на 1 кг газа [100].

Для колпачковых тарелок унос жидкости определяли по зависимости [100]:

$$3600 \cdot E \cdot h_c^{2,59} \cdot \mu \cdot \sigma^{0,4} = f(\omega \cdot \sqrt{\frac{\rho_{ж}}{\rho_{г}}}), \quad (2.3)$$

где E – масса жидкости, уносимой с 1 м² рабочей площади тарелки, кг/(м²·с);

h_c – высота сепарационного пространства, м;

μ – динамическая вязкость жидкости, мПа·с;

σ – поверхностное натяжение жидкости, мН/м;

ω – скорость газа в полном сечении колонного аппарат, м/с;

$\rho_{ж}$ и $\rho_{г}$ – плотность, соответственно, жидкости и газа.

Графическая зависимость функции (2.3) взята [100, с. 210, рисунок 5.5].

При высоте сепарационного пространства 100 мм и максимальной скорости газа брызгоунос составляет 0,04 кг/кг.

Для ситчатых тарелок брызгоунос определяли по уравнению [100]:

$$e = 0,000077 \cdot \frac{73}{\sigma} \cdot \left(\frac{\omega}{h_c}\right)^{3,2}, \quad (2.4)$$

где обозначения аналогичны формуле (2.3).

При высоте сепарационного пространства 100 мм и максимальной скорости газа брызгоунос составляет 0,01 кг/кг.

Площадь отверстий колпачков и полотна ситчатой тарелки рассчитана таким образом, чтобы максимальная скорость газа в них не превышала 8 м/с [98].

Минимальная скорость газа в прорезях колпачков (отверстиях полотна ситчатой тарелки) определялась как скорость газа, при которой пузырьковый режим барботажа переходит в струйный, по формуле [98]:

$$\omega_{кр} = 2,53 \cdot d^{-1,4} \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho_{ж}}\right)^{0,71}, \quad (2.5)$$

где d – диаметр отверстия;

σ – поверхностное натяжение жидкости;

$\rho_{ж}$ – плотность жидкости.

Для отверстия диаметром 4 мм скорость перехода к струйному режиму барботажа составляет 0,9 м/с.

Так как стандартные колпачки диаметром менее 60 мм отсутствуют, для колонных аппаратов опытной установки были разработаны колпачки нестандартной конструкции, для более эффективного использования площади тарелки применен колпачок овальной формы.

Площадь сливного патрубка принималась такой, чтобы скорость жидкости в нем не превышала 1 м/с для исключения захвата газа стекающей жидкостью [111].

Для сливного патрубка диаметром 14 мм скорость жидкости при максимальном расходе составляет 0,08 м/с.

Для опытной установки были разработаны и изготовлены колонные аппараты трех конструкций:

- с 28 тарелками колпачкового типа;

- с 4 тарелками нестандартной конструкции, имеющими двойное дно (сплошное и перфорированное), паровой и сливной патрубки. Данная конструкция обеспечивает постоянное наличие на тарелке слоя расплава высотой не менее 300 мм

(независимо от расхода газа). Далее для краткости данные тарелки называются «ситчатого типа»;

- с 6 тарелками колпачкового типа с высоким уровнем расплава на тарелке (190 мм).

Две последние конструкции выбраны в связи с тем, что использование тарелок такого типа позволяет разместить в расплаве на массообменной тарелке теплообменные устройства для отвода тепла, выделяющегося при растворении паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$, за счет чего возможно сократить габариты дефлегматора колонны экстрактивной ректификации.

Основные характеристики колонных аппаратов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные характеристики колонных аппаратов опытной установки

Параметр	Колонный аппарат		
	с 28 тарелками колпачкового типа	с 4 тарелками ситчатого типа	с 6 тарелками колпачкового типа
Диаметр, мм	100		
Высота, мм	3900	2900	3700
Число тарелок, шт.	28	4	6
Расстояние между тарелками, мм	140	600	600
Высота сливного патрубка, мм	35	300	195
Высота погружения отверстий (расстояние от верха отверстия до сливного патрубка), мм	23	300	183
Число отверстий, шт.	16	20	16
Диаметр отверстий, мм	4	4	4
Диаметр сливного патрубка, мм	14		
Максимальная скорость газа в свободном сечении аппарата, м/с	0,18*	0,12	0,12
Максимальная скорость газа в отверстиях, м/с	6,9*	3,9	4,9
Максимальная плотность орошения, $m^3/(m^2 \cdot ч)$	5,7		
* Для процесса десорбции			

Эскизы тарелок колонных аппаратов опытной установки показаны на рисунках 2.3–2.5.

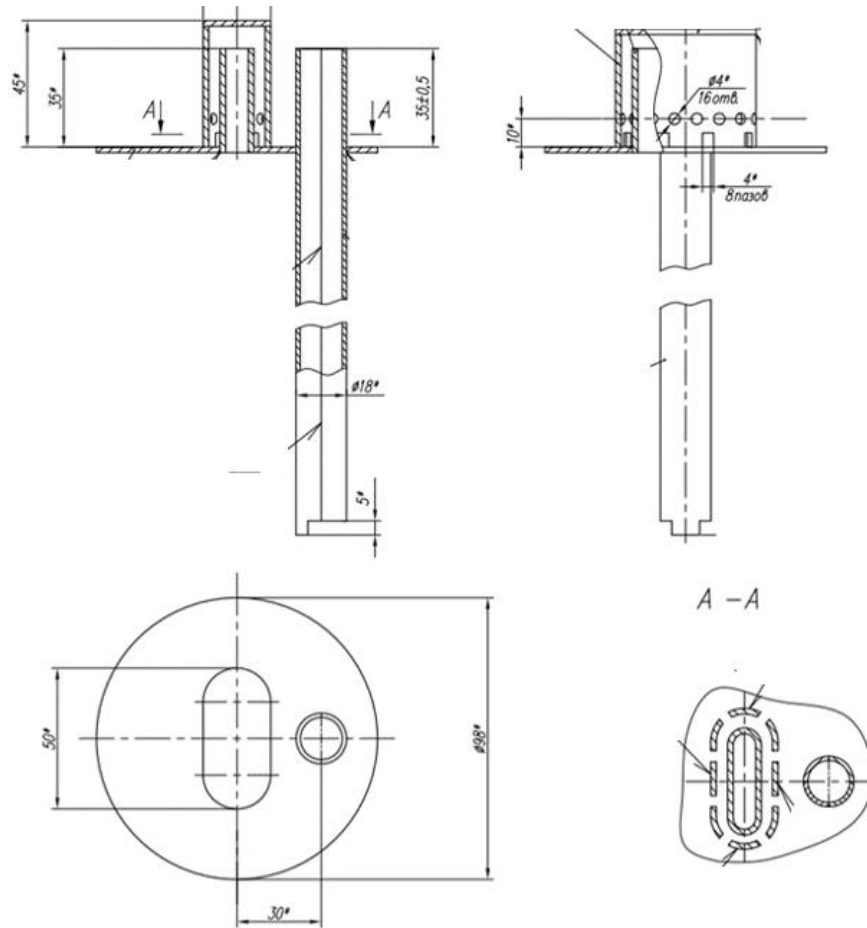


Рисунок 2.3 – Эскиз колпачковой тарелки колонного аппарата с 28 тарелками

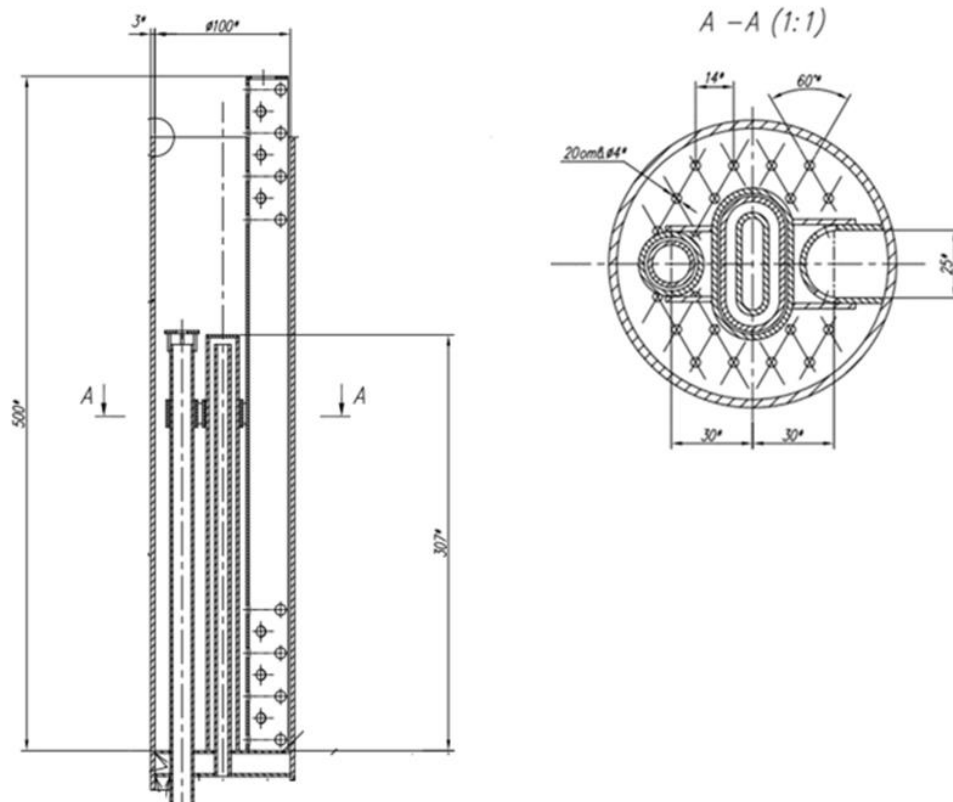


Рисунок 2.4 – Эскиз тарелки ситчатого типа колонного аппарата с 4 тарелками

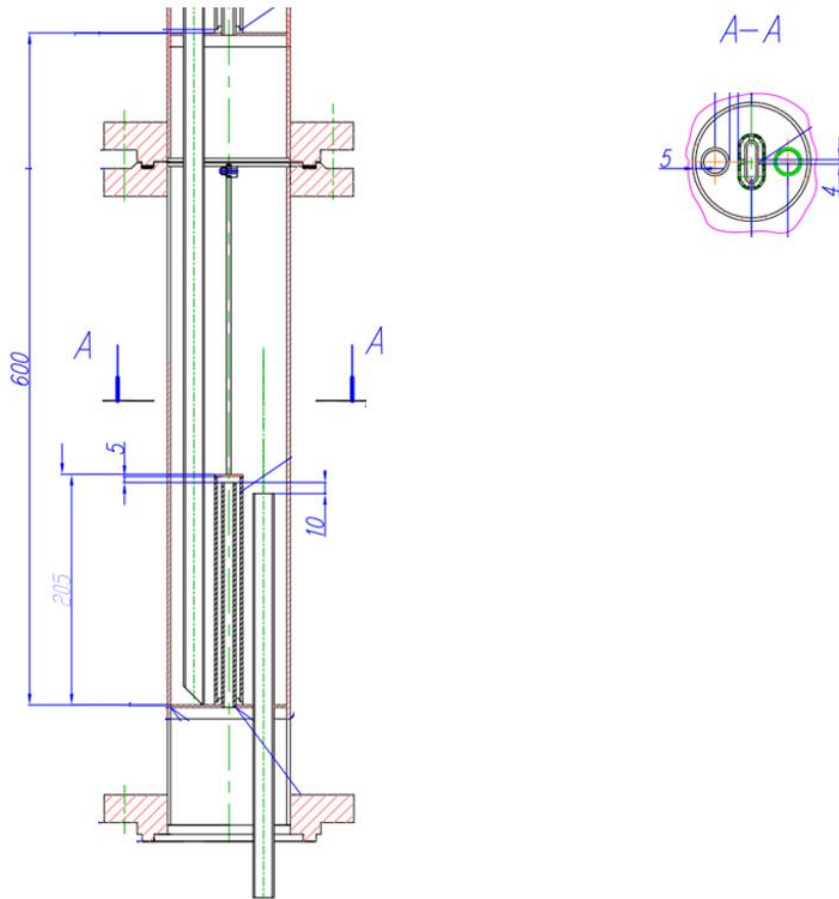


Рисунок 2.5 – Эскиз тарелки колонного аппарата с 6 тарелками

Используемые материалы

Для проведения экспериментов использовались:

- азот высшего сорта по ГОСТ 10157-79;
- хлорид алюминия по ТУ 6-01-2-88;
- хлорид калия по ТУ 083.50.109-92 с дополнительной очисткой методом перекристаллизации с последующим высушиванием;
- тетрагидрохлорид циркония производства АО ЧМЗ, прошедший солевую очистку от примесей. Состав тетрагидрохлорида циркония приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Содержание примесных элементов в тетрагидрохлориде циркония

Элемент	Hf	Al	Fe	Cr	Ti	Nb	Mo	Ni
Концентрация, мас. %	0,35- 0,41	0,048- 0,20	0,056- 0,083	0,0017- 0,0047	0,0030- 0,0043	0,001- 0,002	<0,001	<0,001

Расплав $KCl-AlCl_3$ готовился в отдельном аппарате в атмосфере аргона путём расплавления расчётного количества хлоридов алюминия и калия. Расплав $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ готовился путем загрузки в расплав $KCl-AlCl_3$ при температуре 330–350 °С расчётного количества твердого $ZrCl_4$ при перемешивании с последующей выдержкой и отбором пробы для определения содержания Zr, Hf, Al, K.

Перед проведением экспериментов опытная установка разогревалась до температуры не ниже 330 °С, продувалась аргоном для удаления кислорода и влаги воздуха. После чего в питающий бак (3) передавался приготовленный, как описано выше, расплав $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$.

Методика проведения экспериментов по абсорбции

В колонный аппарат (1) из бака (3) подавался расплав $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ с заданным расходом.

В испаритель (5) посредством шнекового дозатора подавался порошок $ZrCl_4$ с заданным расходом, расход рассчитывали по убыли массы загрузочного бункера. В испарителе (5) поддерживалась температура не ниже 450 °С, необходимая для испарения загружаемого $ZrCl_4$.

Из испарителя (5) в аппарат охлаждения (2) поступал пар $ZrCl_4$ с температурой выше 450 °С, где он контактировал со стекающим из колонного аппарата (1) расплавом, при этом поток пара $ZrCl_4$ охлаждался до 340–370 °С, что позволяло в большинстве случаев поддерживать температуру на нижних тарелках колонного аппарата (1) не выше 350 °С.

Из аппарата охлаждения (2) пар $ZrCl_4$ поступал в нижнюю часть колонного аппарата (1), где взаимодействовал со стекающим по аппарату расплавом.

Прошедший через колонный аппарат (1) пар $ZrCl_4$ поступал в конденсатор (6), несконденсировавшиеся газы направлялись в систему газоочистки.

Насыщенный расплав, прошедший через колонный аппарат (1) и аппарат охлаждения (2), стекал в приемный бак (4).

После достижения стабильных параметров работы установки, осуществлялась выдержка в течение двух-трёх часов, после чего производился отбор проб расплава с нижней тарелки колонного аппарата (1), после аппарата охлаждения (2), а

для колонного аппарата с 6 тарелками, также с 2-й тарелки колонного аппарата. Отбиралось не менее трех параллельных проб с интервалом не менее 30 минут. В пробах определялась массовые доли Zr, Hf, Al, K. Концентрация $ZrCl_4$ рассчитывалась по массовой доле Zr.

В связи с низкой надежностью датчиков давления в атмосфере газообразного $ZrCl_4$ при повышенных температурах, давление рассчитывалось по гидравлическому сопротивлению столба жидкости на тарелках выше точки отбора пробы.

Методика проведения экспериментов по десорбции

В колонный аппарат (1) из бака (3) подавался расплав $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ с заданным расходом.

В нижнюю часть колонного аппарата (1) противотоком стекающему по аппарату расплаву подавался разогретый до температуры 370–400 °С газ-десорбент – аргон. Погрешность измерения расхода газа ($\pm 0,03$) $nm^3/ч$.

Прошедший через колонну (1) десорбент и пары десорбированного $ZrCl_4$ поступали в конденсатор (6), где пары $ZrCl_4$ конденсировались, а аргон отводился в систему газоочистки. Десорбат собирался в приемном баке (4).

После достижения стабильных параметров работы установки, осуществлялась выдержка в течение двух-трёх часов, после чего производился отбор проб расплава на сливе колонного аппарата (1). Отбиралось не менее трех параллельных проб с интервалом не менее 30 минут. В пробах определялась массовая доля Zr, Hf, Al, K. Концентрация $ZrCl_4$ рассчитывалась по массовой доле Zr.

2.2 Промышленная установка

На основании результатов, полученных на опытной установке, по техническому заданию, выполненному с участием автора данной работы, АО «СвердНИИХиммаш» разработал промышленную установку экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, которая в последующем была изготовлена и смонтирована в АО ЧМЗ. Укрупненная аппаратурно-технологическая схема промышленной установки представлена на рисунке 2.6 [124], там же показаны места отбора проб расплава.

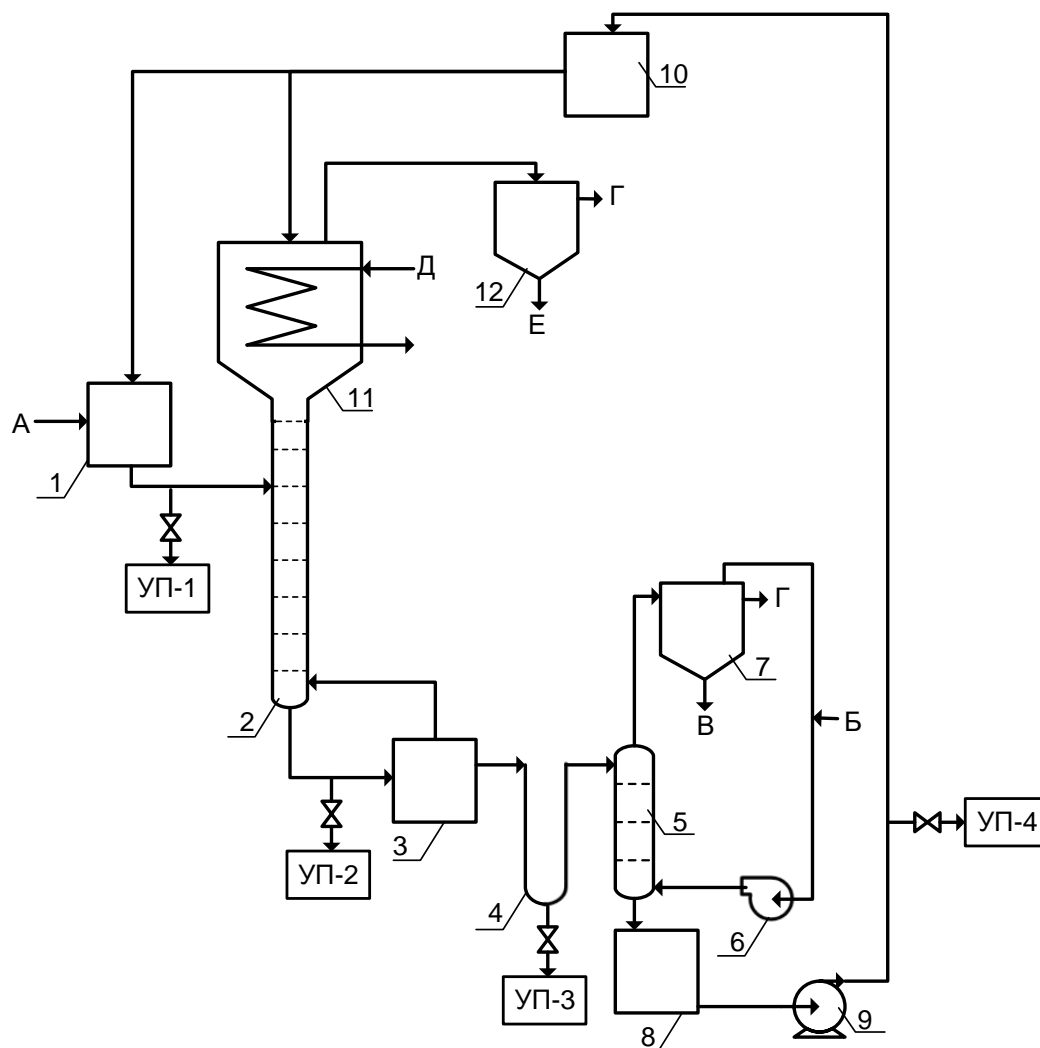


Рисунок 2.6 – Укрупненная аппаратурно-технологическая схема установки разделения хлоридов циркония и гафния АО ЧМЗ [121] и места отбора проб

Представленная на рисунке 2.6 установка включает в себя:

- узел приготовления разделяемой смеси хлоридов циркония и гафния (1);
- ректификационную колонну (2);
- испаритель (кипятильник), предназначенный для разогрева стекающего с колонны (2) расплава и создания потока пара $ZrCl_4$;
- гидрозатвор (4), предназначенный для предотвращения попадания паров $ZrCl_4$ из испарителя (3) в десорбционную колонну (5);
- десорбционную колонну (5), предназначенную для извлечения очищенного $ZrCl_4$ и регенерации расплава;
- вентилятор (6);

- конденсатор очищенного $ZrCl_4$ (7);
- бак (8);
- насос для перекачки расплава (9);
- питающий бак (10);
- дефлегматор ректификационной колонны (11);
- конденсатор дистиллята, обогащенного $HfCl_4$ (12).

Потоки технологических сред на рисунке 2.6 обозначены следующим образом:

А – разделяемая смесь $ZrCl_4$ и $HfCl_4$;

Б – газ-десорбент;

В – очищенный $ZrCl_4$;

Г – газ после конденсации на газоочистку;

Д – охлаждающий агент;

Е – дистиллят, обогащенный $HfCl_4$;

На установке предусмотрены точки отбора проб расплава:

- УП-1 – после растворения разделяемой смеси $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$;
- УП-2 – после ректификационной колонны (2);
- УП-3 – после кипятильника ректификационной колонны (3);
- УП-4 – после десорбции $ZrCl_4$ потоком инертного газа.

Отбор проб расплава при эксплуатации установки осуществляется с заданной периодичностью (от 4 до 8 раз в сутки) для контроля его состава, в отобранных пробах определяются массовые доли Zr, Hf, Al, K.

2.3 Методика отбора и исследования проб расплава

Пробы расплава отбирались в предварительно очищенные, высушенные и заполненные аргоном пробоотборники из стали 08X18H10T, которые затем закрывались крышками и охлаждались до температуры 30–50 °С. Кристаллизованный расплав извлекался из пробоотборника, измельчался до размера кусков не более 5 мм,

перемешивался и производился отбор средней пробы. На рисунке 2.7 показан внешний вид пробы расплава после кристаллизации.



Рисунок 2.7 – Внешний вид пробы расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ после кристаллизации

В подготовленной пробе расплава определялась массовая доля Zr, Hf, Al, K методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой по ОИ 001.589-2005 на спектрометре ICP-OES Optima DV в ЦЗЛ АО ЧМЗ. Методика измерения заключается в следующем:

- от пробы отбирались две навески (для двух параллельных определений) массой 0,50 г каждая, которые растворялись при нагревании в смеси соляной и плавиковой кислот;

- полученный раствор разбавлялся таким образом, чтобы величина измеряемой интенсивности эмиссионных линий попадала в диапазон предварительно построенных градуировочных графиков для каждого определяемого элемента;

- полученные растворы в виде аэрозоля вводились в индуктивно-связанную аргоновую плазму спектрометра. Содержание элементов определялось по интенсивности их эмиссионных линий по предварительно построенной градуировочной зависимости в координатах «интенсивность аналитического сигнала – массовая концентрация элемента в градуировочных растворах». Величина сигнала от фонового раствора, приготовленного с использованием смеси кислот, используемых для растворения проб, вычиталась из сигналов для всех градуировочных растворов и включалась в расчет градуировочных кривых. Длины волн аналитических линий

определяемых элементов: 334,476 нм для Zr, 232,245 нм для Hf, 394,396 нм для Al, 766,490 нм для K.

Характеристика относительной неисключаемой систематической погрешности (НСП) методики для всех определяемых элементов во всем диапазоне измерений составляет 4,3 % при доверительной вероятности 0,95.

Доверительные границы суммарной относительной погрешности методики в используемом диапазоне определяемых концентраций при доверительной вероятности 0,95 составляют:

Zr.....	14 %
Hf.....	9 %
Al.....	14 %
K.....	19 %

Дополнительно пробы расплава исследовались методом рентгенофазового анализа и проводилось определение содержания кислорода методом восстановительного плавления в присутствии углерода. Исследования выполнялись в ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург. Для выполнения исследований специалистами УрФУ были разработаны соответствующие аналитические методики [32, 33, 34, 125].

Для подготовки проб к указанным исследованиям образцы кристаллизованного расплава дробились в фарфоровой ступке в перчаточном боксе MBraun Unilab 1200/780, где поддерживалась атмосфера аргона с содержанием примесей O₂ и H₂O менее 0,1 ppm. Измельченная проба гомогенизировалась путем нескольких циклов квартования, после чего внутри бокса готовились навески для дальнейшего анализа. До места проведения анализа все образцы проб транспортировались в эксикаторе с силикагелем, прошедшем предварительную сушку. При анализе проб на содержание кислорода в эксикатор помещались предварительно заполненные исследуемым кристаллизованным расплавом и герметизированные в инертном боксе графитовые капсулы оригинальной конструкции [125].

Фазовый анализ выполнялся на дифрактометре X'PERT PRO MPD

(Panalytical) с вращающимся предметным столиком. При проведении съемки дифрактограмм образец расплава отделялся от атмосферы окружающей среды специальной пленкой [32, 34]. Диапазон углов съемки $5\text{--}55^\circ$ по 2θ , шаг сканирования $0,026^\circ$, время экспозиции на каждый шаг 200 с. Полученные дифрактограммы подвергались качественному анализу по положению пиков с использованием базы данных PDF2, после чего по профилю рентгеновского спектра количественно определялось содержание фаз методом Ритвельда [34].

Содержание кислорода в образцах кристаллизованного расплава определялось методом восстановительного плавления в потоке инертного газа-носителя путём съемки ИК-спектра монооксида углерода, полученного в ходе восстановления оксидных форм Al и Zr [32, 125]. Измерения выполнялись на газоанализаторе EMGA620W/C (Horiba) при температуре 2800°C . Для получения корректных данных в ходе съемки поток монооксида углерода очищался от частиц графита с помощью кварцевой ваты, а от летучих хлоридов и кислых газов – пропусканием газа через слой аскарита. Графитовый и аскаритовый фильтры располагались в пылевой и газовой трубках спектрометра. Очищенный от примесей монооксид углерода в токе инертного газа направлялся на ИК-детектор, где регистрировался аналитический сигнал по заранее установленной градуировочной зависимости [32].

Для оценки расплава промышленной установки в процессе эксплуатации была разработан способ исследования остаточного содержания Zr в расплаве после отгонки летучих компонентов потоком инертного газа. Исследования проводились в ЦНИЛ АО ЧМЗ на специально разработанной установке.

Схема установки и внешний вид кварцевой ячейки с расплавом представлены на рисунке 2.8 [126].

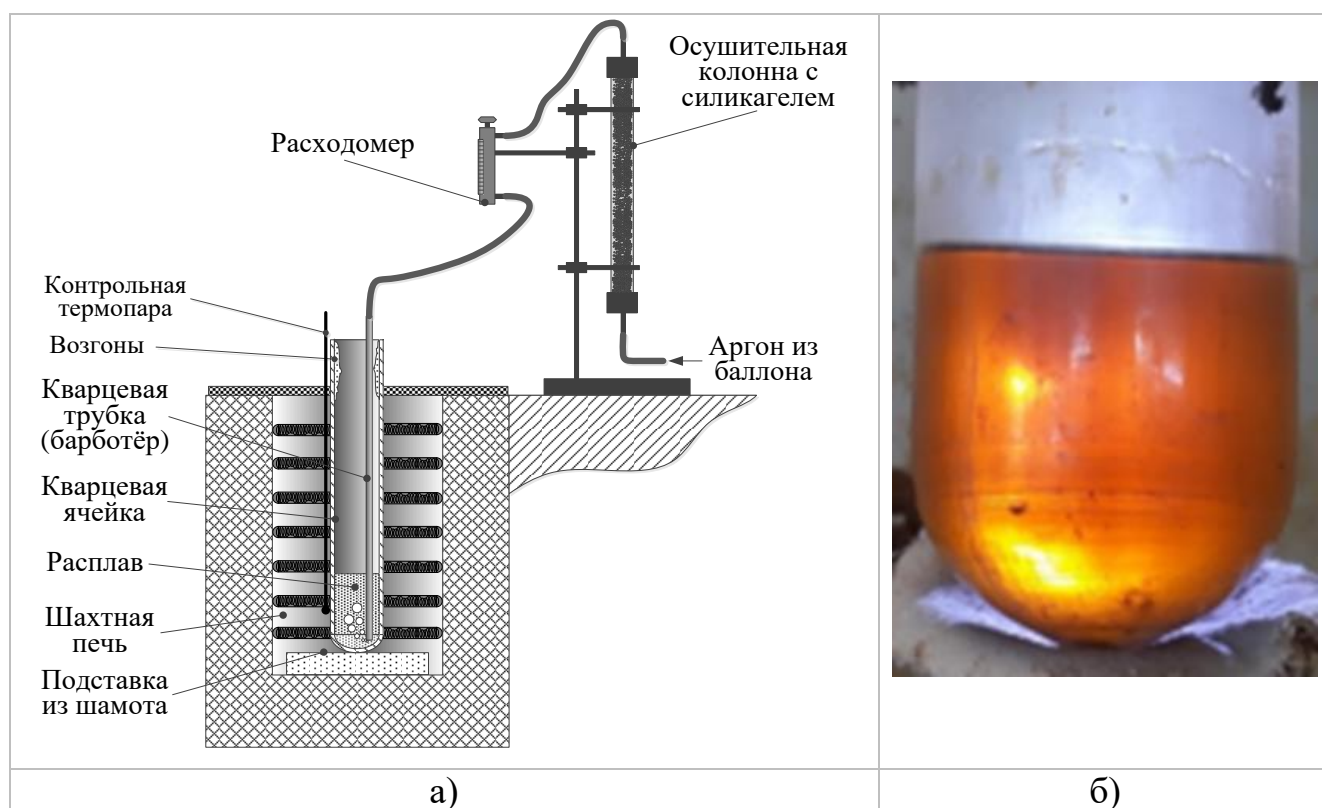


Рисунок 2.8 - Схема установки определения остаточного содержания циркония в расплаве (а) и внешний вид ячейки с расплавом (б)

Исследования проводились следующим образом:

- образец кристаллизованного расплава массой 400–450 г расплавлялся в кварцевой ячейке при 350 °С в шахтной печи в атмосфере аргона высшего сорта по ГОСТ 10157-79, прошедшего дополнительную очистку пропусканием через колонку с силикагелем;
- в расплав вводилась навеска $ZrCl_4$ из расчета получения концентрации Zr 6 мас. %. После растворения навески от расплава отбиралась проба;
- расплав разогревался до 550 °С и через трубку (барботер) из кварцевого стекла осуществлялась продувка расплава аргоном с расходом (360 ± 40) л/ч в течение 30 минут, после завершения продувки от расплава отбиралась проба;
- в расплав вводилась навеска $AlCl_3$ из расчета увеличения мольного соотношения Al/K на 0,05, после чего повторялся барботаж расплава аргоном в течение 30 минут при 550 °С и повторно отбиралась проба расплава;
- в пробах расплава определялось содержание Zr, Al, K;
- в ряде случаев две предыдущие операции повторялись.

Выводы по главе 2

1. Для решения поставленных задач по определению параметров процессов абсорбции паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ была разработана и создана в АО ЧМЗ опытная установка для изучения указанных процессов, а также разработаны методики проведения экспериментов.

2. Пробы расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ исследовались комплексом современных физико-химических методов: МАЭС с ИСП, рентгеновская дифрактометрия, восстановительное плавление в присутствии углерода.

3. Для оценки состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ применен специально разработанный способ исследования остаточного содержания Zr в расплаве после отгонки летучих компонентов потоком инертного газа.

Глава 3 Определение параметров процесса экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ на опытной установке

3.1 Абсорбция паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$. Определение условий работы дефлегматора ректификационной колонны

На опытной установке в конфигурации для исследования процесса абсорбции (рисунок 2.2а, стр. 54) проведено четыре серии экспериментов с использованием колонных аппаратов разной конструкции:

- с 28 тарелками колпачкового типа (рисунок 2.3, стр. 60);
- с 4 тарелками ситчатого типа (рисунок 2.4, стр. 60);
- с 6 тарелками колпачкового типа (рисунок 2.5, стр. 61).

Для проведения испытаний выбраны следующие диапазоны параметров:

- расход расплава варьировался в диапазоне от (7 ± 2) до (42 ± 2) л/ч. Нижнее значение диапазона ограничено минимальным стабильным расходом расплава из питающего бака (3), верхнее – пропускной способностью колонного аппарата (1);

- расход пара $ZrCl_4$ варьировался в диапазоне от (5 ± 1) до (14 ± 1) кг/ч. Нижнее значение диапазона ограничено минимальной стабильной загрузкой порошка $ZrCl_4$ в испаритель (5), верхнее – производительностью испарителя (5);

- отношение расходов пара $ZrCl_4$ и расплава, поступающих в колонный аппарат (1), варьировали в широком диапазоне от 0,14 до 1,23 для изучения процесса абсорбции как в режиме избытка пара по отношению к жидкости, так и в условии его дефицита;

- концентрация $ZrCl_4$ в исходном расплаве, подаваемом в колонный аппарат, варьировалась от $(5,4\pm 1,3)$ до $(12,1\pm 1,2)$ мас. %. Широкий диапазон концентраций был выбран для проверки влияния исходной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве на достигаемую концентрацию $ZrCl_4$ в расплаве после колонного аппарата;

- температуру на нижней тарелке колонного аппарата обеспечивалась с помощью системы охлаждения в диапазоне от $(324,5\pm 1,6)$ °С до $(384,5\pm 1,9)$ °С. Нижнее

значение диапазона ограничено температурой сублимации паров $ZrCl_4$ и кристаллизации расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$, верхнее – в связи с неперспективностью использования более высоких температур для работы дефлегматора ректификационной колонны.

В исследованном диапазоне расходов колонные аппараты работали устойчиво, «захлебывания» и переполнения аппаратов не наблюдалось.

Отношение Hf/Zr в исходном $ZrCl_4$ составляло 0,89–1,05 мас. % (таблица 2.3, стр. 61). Отношение Hf/Zr в расплаве после колонного аппарата изменялось незначительно и составляло 0,68–0,80 мас. %, что соответствует концентрации $HfCl_4$ в расплаве 0,07–0,13 мас. %. Учитывая, что погрешность измерения концентрации $ZrCl_4$ в расплаве в ходе экспериментов была значительно выше и составляла 0,9–5,0 мас. %, содержание $HfCl_4$ в расплаве в дальнейшем не учитывалось.

Согласно данным [127], до давлений 5 атм. газовая фаза с высокой точностью (до 0,1 %) подчиняется закону Дальтона:

$$P_{\text{общ.}} = \sum_{i=1}^n p_i; \quad p_i = y_i \cdot P_{\text{общ.}}, \quad (3.1)$$

где $P_{\text{общ.}}$ – общее давление в системе;

p_i – парциальное давление компонента i ;

y_i – мольная доля компонента i в смеси.

Учитывая, что примеси аргона и воздуха из установки в ходе эксперимента удалены длительной продувкой парами $ZrCl_4$, вклад в суммарное давление, помимо $ZrCl_4$, могли давать $AlCl_3$ и $KAlCl_4$.

По данным [116], давление паров $AlCl_3$ над эквимольным расплавом $KCl-AlCl_3$ при 600 °С составляет 0,55 кПа, что при общем давлении в ходе экспериментов 117,9–124,0 кПа составляет 0,5 об. %.

Давление паров $KAlCl_4$ в несколько раз ниже [22].

В ходе экспериментов установлено, что в $ZrCl_4$, который прошел колонный аппарат (1) и сконденсировался в конденсаторе (6), концентрация Al составляла ~0,2 мас. %, калий обнаружен не был. Исходя из полученной концентрации Al , с учетом существования $AlCl_3$ в газовой фазе полностью в форме димера Al_2Cl_6 [128],

рассчитана концентрация Al_2Cl_6 в парах ZrCl_4 , которая составила $\sim 0,9$ об. %, что удовлетворительно совпадает с данными [116].

Таким образом, вкладом AlCl_3 и KAlCl_4 в общее давление можно пренебречь и считать, что давление в системе практически полностью обусловлено парами ZrCl_4 .

Проведена статистическая обработка экспериментальных данных в соответствии с алгоритмом [129, 130]:

а) проверка гипотезы о соответствии результатов измерений нормальному распределению по W-критерию при уровне его значимости 5 % [130, приложение В];

б) вычисление среднего квадратического отклонения (СКО) результатов измерений по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (3.2)$$

где x_i – результат параллельного измерения;

\bar{x} – среднее арифметическое результатов измерений;

n – количество результатов измерений;

в) вычисление среднего арифметического случайной погрешности:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (3.3)$$

где S – СКО результатов измерений, вычисленное по формуле (3.2);

n – количество результатов измерений;

г) проверка наличия «грубых промахов» результатов параллельных измерений с использованием статистических критериев Граббса, рассчитанных по формулам:

$$G_1 = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{S}, \quad (3.4)$$

$$G_2 = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{S}, \quad (3.5)$$

где x_{\max} и x_{\min} – наибольший и наименьший, соответственно, результат измерений в выборке;

\bar{x} – среднее арифметическое результатов измерений;

S – СКО.

Полученные значения критериев G_1 и G_2 сравнивались с критическим значением критерия G_T при данном объеме выборки и уровне значимости 5 % [129, приложение А]. При выполнении условий $G_1 \leq G_T, G_2 \leq G_T$, соответствующие минимальные и максимальные результаты выборки не считались промахами и сохранялись в ряду результатов измерений. При невыполнении указанных условий, несоответствующее значение отбрасывалось и повторялась процедура проверки для полученной выборки;

д) определение доверительной границы случайной погрешности по формуле:

$$\varepsilon = t(p, n - 1) \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (3.6)$$

где $t(p, n-1)$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 и числа степеней свободы $n-1$;

S – СКО;

n – число результатов измерений;

е) определение неисключаемой систематической погрешности (НСП) оценки концентрации Zr на основании НСП методики измерения, которая, в соответствии с ОИ 001.589-2005, составляет 4,3 % во всем диапазоне измеряемых концентраций;

ж) вычисление СКО НСП по формуле:

$$S_{\Theta} = \frac{\Theta}{\sqrt{3}}, \quad (3.7)$$

где Θ – НСП;

и) определение суммарного СКО оценки концентрации $ZrCl_4$ по формуле:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_{\Theta}^2 + S_{\bar{x}}^2}, \quad (3.8)$$

где S_{Θ} – СКО НСП, рассчитанное по п. ж);

$S_{\bar{x}}$ – СКО среднего арифметического случайной погрешности, определенное по п. в);

к) определение доверительной границы абсолютной суммарной погрешности измеренной концентрации $ZrCl_4$ по формуле:

$$\Delta = K S_{\Sigma}, \quad (3.9)$$

где K – коэффициент, зависящий от соотношения случайной составляющей погрешности и НСП;

S_{Σ} – суммарное СКО, вычисленное по п. и).

Коэффициент K определялся по формуле:

$$K = \frac{\varepsilon + \Theta}{S_{\bar{x}} + S_{\Theta}}, \quad (3.10)$$

где ε – доверительная граница случайной погрешности, вычисленная по п. д);

Θ – НСП;

$S_{\bar{x}}$ – СКО среднего арифметического случайной погрешности;

S_{Θ} – СКО НСП, рассчитанное по п. ж);

л) представление доверительного интервала в виде $\bar{x} \pm \Delta$.

Доверительные границы абсолютной погрешности для мольного соотношения $A1/K$ рассчитывалось по формуле для погрешности отношения двух измеряемых величин A/B [131]:

$$\Delta = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{\bar{B}}\right)^2 + \left(\frac{\bar{A} \cdot \Delta B}{\bar{B}^2}\right)^2}, \quad (3.11)$$

где \bar{A} и \bar{B} – среднее арифметическое результатов измерений величин A (в данном случае концентрации $A1$) и B (в данном случае концентрации K);

ΔA и ΔB – доверительные границы абсолютной погрешности измерения величин A и B .

В таблицах 3.1–3.4 приведены параметры экспериментов, результаты параллельного определения (в порядке возрастания значений) концентрации $ZrCl_4$ после колонного аппарата и после аппарата охлаждения, СКО результатов измерений, доверительные границы НСП и доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 3.1 – Параметры экспериментов с применением колонного аппарата с 28 тарелками колпачкового типа (1-я серия экспериментов)

Показатель	№ эксперимента										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Концентрация $ZrCl_4$ в исходном расплаве, %	5,4±1,3										
Мольное Al/K в исходном расплаве	1,01±0,07										
Расход расплава, л/ч	14±2	14±2	15±2	17±2	33±2	42±2	17±2	16±2	17±2	19±2	20±2
Температура расплава на входе в колонну, °С	322,5 ±1,6	322,5 ±1,6	322,5 ±1,6	322,5 ±1,6	323,5 ±1,6	324,5 ±1,6	322,5 ±1,6	321,0 ±1,6	333,0 ±1,7	333,5 ±1,7	328,0 ±1,6
Температура расплава на 28-й тарелке колонны, °С	380,0 ±1,9	370,0 ±1,9	358,5 ±1,8	360,0 ±1,8	356,5 ±1,8	384,5 ±1,9	355,0 ±1,8	348,0 ±1,7	348,5 ±1,7	352,0 ±1,8	346,0 ±1,7
Температура расплава в аппарате охлаждения, °С	425,0 ±2,1	412,5 ±2,1	405,5 ±2,0	407,0 ±2,0	398,5 ±2,0	398,5 ±2,0	405,0 ±2,0	401 ±2,0	391,5 ±2,0	391,5 ±2,0	390,0 ±2,0
Расход пара $ZrCl_4$ в колонну, кг/ч	10±1	10±1	10±1	12±1	13±1	10±1	8±1	9±1	11±1	11±1	12±1
Расход пара $ZrCl_4$ после колонны, кг/ч	6,3 ±1	7,1 ±1	7,5 ±1	5,8 ±1	5,3 ±1	5,6 ±1	6,5 ±1	6,4 ±1	4,0 ±1	4,3 ±1	5,6 ±1
Скорость пара $ZrCl_4$ в отверстиях колпачка на нижней тарелке, м/с	3,2 ±0,3	3,1 ±0,3	3,1 ±0,3	3,7 ±0,3	3,8 ±0,3	3,3 ±0,3	2,6 ±0,3	2,7 ±0,3	3,3 ±0,3	3,3 ±0,3	3,6 ±0,3
Скорость пара $ZrCl_4$ в отверстиях колпачка на верхней тарелке, м/с	1,8 ±0,3	2,1 ±0,3	2,2 ±0,3	1,7 ±0,3	1,5 ±0,3	1,6 ±0,3	1,9 ±0,3	1,9 ±0,3	1,2 ±0,3	1,3 ±0,3	1,6 ±0,3
Абсорбировано $ZrCl_4$, % от поступившего	37	29	25	52	58	45	23	29	64	61	53
Отношение расхода пара $ZrCl_4$ к расходу расплава	0,40	0,41	0,38	0,41	0,22	0,14	0,29	0,33	0,37	0,33	0,35
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	10,2 14,8 15,1 16,6	15,1 17,4 17,6	19,2 20,4 20,4 20,7 22,5 23,2	25,5 25,8 26,1	17,1 17,6 18,9 18,9 19,4 24,0	14,8 18,1 18,9 20,9 26,3	22,5 24,0 26,6 27,1 27,6 33,7	23,0 23,8 24,3 26,1 26,8 33,0	26,1 26,6 27,5 30,7	26,1 26,3 27,4 30,1	25,0 28,1 28,1 28,4 28,6 33,0 35,0
СКО, мас. %	3,3	1,4	1,5	0,3	1,0	4,2	2,2	1,6	2,1	1,9	3,4
Доверительные границы НСП, мас. %	0,6	0,7	0,9	1,1	0,8	0,9	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	14,2 ±5,0	16,7 ±3,1	21,1 ±1,8	25,8 ±1,5	18,4 ±1,4	19,8 ±5,0	25,5 ±2,8	24,8 ±2,2	27,7 ±3,2	27,5 ±3,0	29,5 ±3,4

Продолжение таблицы 3.1

Показатель	№ эксперимента										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ в аппарате охлаждения, мас. %	9,2	9,7	10,0	11,5	11,8	12,5	11,8	-	-	-	13,5
	9,5	11,2	11,0	13,8	13,0	13,0	14,1				15,0
	10,2	12,0	11,5	14,1	13,5	14,3	14,8				15,6
		12,8	11,5		15,3		15,3				17,6
		13,0									
		13,3									
СКО, мас. %	0,5	1,3	1,3	1,4	1,5	0,9	1,6	-	-	-	1,7
Доверительные границы НСП, мас. %	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	-	-	-	0,7
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ в аппарате охлаждения, мас. %	9,6 $\pm 1,2$	11,4 $\pm 2,0$	11,7 $\pm 1,3$	13,1 $\pm 3,1$	13,4 $\pm 2,2$	13,3 $\pm 2,1$	14,0 $\pm 2,4$	-	-	-	15,4 $\pm 2,5$

Таблица 3.2 – Параметры экспериментов с применением колонного аппарата с 4 тарелками ситчатого типа (2-я серия экспериментов)

Показатель	№ эксперимента						
	1	2	3	4	5	6	7
Концентрация $ZrCl_4$ в исходном расплаве, мас. %	7,7 \pm 1,1						
Мольное Al/K в исходном расплаве	0,95 \pm 0,08						
Расход расплава, л/ч	11 \pm 2	11 \pm 2	14 \pm 2	10 \pm 2	7 \pm 2	7 \pm 2	7 \pm 2
Температура расплава на входе в колонну, °С	319,0 $\pm 1,6$	319,0 $\pm 1,6$	319,0 $\pm 1,6$	318,0 $\pm 1,6$	318,0 $\pm 1,6$	319,0 $\pm 1,6$	320,0 $\pm 1,6$
Температура расплава на 4-й тарелке колонны, °С	349,0 $\pm 1,7$	348,0 $\pm 1,7$	345,0 $\pm 1,7$	340,0 $\pm 1,7$	339,0 $\pm 1,7$	346,0 $\pm 1,7$	359,0 $\pm 1,8$
Температура расплава в аппарате охлаждения, °С	398,0 $\pm 2,0$	392,0 $\pm 2,0$	384,0 $\pm 1,9$	377,0 $\pm 1,9$	384,0 $\pm 1,9$	389,0 $\pm 1,9$	404,0 $\pm 2,0$
Расход пара $ZrCl_4$ в колонну, кг/ч	13 \pm 1	13 \pm 1	13 \pm 1	13 \pm 1	13 \pm 1	13 \pm 1	14 \pm 1
Расход пара $ZrCl_4$ после колонны, кг/ч	10,0	9,6	9,3	8,8	11,3	11,3	9,3
Скорость пара $ZrCl_4$ в отверстиях тарелки на нижней тарелке, м/с	3,0 $\pm 0,2$	3,0 $\pm 0,2$	3,0 $\pm 0,2$	3,2 $\pm 0,2$	3,2 $\pm 0,2$	3,2 $\pm 0,2$	3,4 $\pm 0,2$
Скорость пара $ZrCl_4$ в отверстиях тарелки на верхней тарелке, м/с	2,3 $\pm 0,2$	2,2 $\pm 0,2$	2,1 $\pm 0,2$	2,0 $\pm 0,2$	2,6 $\pm 0,2$	2,6 $\pm 0,2$	2,1 $\pm 0,2$
Абсорбировано $ZrCl_4$, % от поступившего	20	23	26	34	15	15	34
Отношение расхода пара $ZrCl_4$ к расходу расплава	0,64	0,64	0,51	0,78	1,09	1,09	1,23
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	19,8 21,6 22,0 22,0 23,0 24,3	20,9 20,9 23,0 23,2 23,8 24,3	19,2 19,9 21,5 22,0 23,5	23,5 24,3 26,0 26,1 33,0	23,8 24,1 26,8 28,1	23,0 23,2 23,2 24,0	16,9 17,1 17,4 17,4
СКО, мас. %	1,5	1,4	1,7	3,7	2,1	0,4	0,2
Доверительные границы НСП, мас. %	1,0	1,0	0,9	1,1	1,1	1,0	0,7

Продолжение таблицы 3.2

Показатель	№ эксперимента						
	1	2	3	4	5	6	7
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	22,1 ±1,8	22,7 ±1,7	21,2 ±2,2	26,6 ±4,5	25,7 ±3,2	23,4 ±1,3	17,2 ±0,9
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ в аппарате охлаждения, мас. %	13,3	14,8	15,6	18,9	23,5	19,4	13,5
	14,6	17,1	15,6	18,9	24,0	22,2	14,6
	15,1	17,9	15,6	21,5	24,5	22,5	15,1
	17,4	18,1	16,1	23,5	26,1	23,0	
	17,6	18,7	18,9	26,8			
	18,1	20,4					
СКО, мас. %	2,0	1,9	1,6	3,4	1,1	1,6	0,8
Доверительные границы НСП, мас. %	0,7	0,8	0,7	0,9	1,1	0,9	0,6
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ в аппарате охлаждения, мас. %	16,0 ±2,1	17,8 ±2,0	16,1 ±2,0	21,9 ±4,0	24,5 ±2,0	21,8 ±2,5	14,4 ±1,5

Таблица 3.3 – Параметры экспериментов с применением колонного аппарата с 4 тарелками ситчатого типа (3-я серия экспериментов)

Показатель	№ эксперимента				
	1	2	3	4	5
Концентрация $ZrCl_4$ в исходном расплаве, мас. %	12,1±1,2				
Мольное Al/K в исходном расплаве	1,01±0,08				
Расход расплава, л/ч	10±2	10±2	10±2	10±2	10±2
Температура расплава на входе в колонну, °С	340,0 ±1,7	321,0 ±1,6	320,0 ±1,6	319,0 ±1,6	319,0 ±1,6
Температура расплава на 4-й тарелке колонны, °С	365,0 ±1,8	348,0 ±1,7	345,0 ±1,7	338,0 ±1,7	335,0 ±1,7
Температура расплава в аппарате охлаждения, °С	408,0 ±2,0	382,0 ±1,9	385,0 ±1,9	383,0 ±1,9	378,0 ±1,9
Расход пара $ZrCl_4$ в колонну, кг/ч	12±1	12±1	11±1	11±1	14±1
Расход пара $ZrCl_4$ после колонны, кг/ч	10,0	10,0	9,8	9,7	11,0
Скорость пара $ZrCl_4$ в отверстиях тарелки на нижней тарелке, м/с	2,9 ±0,2	2,8 ±0,2	2,6 ±0,2	2,6 ±0,2	3,2 ±0,2
Скорость пара $ZrCl_4$ в отверстиях тарелки на верхней тарелке, м/с	2,4 ±0,2	2,3 ±0,2	2,3 ±0,2	2,2 ±0,2	2,5 ±0,2
Абсорбировано $ZrCl_4$, % от поступившего	13	14	11	12	19
Отношение расхода пара $ZrCl_4$ к расходу расплава	0,67	0,68	0,64	0,64	0,79
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	18,6	20,9	21,5	24,0	22,7
	19,2	21,2	21,7	24,3	23,0
	20,9	24,0	21,7	26,3	24,5
	23,5				
СКО, мас. %	2,2	1,7	0,1	1,3	1,0
Доверительные границы НСП, мас. %	0,9	0,9	0,9	1,1	1,0
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	20,6 ±3,3	22,1 ±3,8	21,6 ±1,1	24,9 ±3,0	23,4 ±2,4
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ в аппарате охлаждения, мас. %	13,3	18,9	21,7	23,0	21,2
	13,5	19,9	21,7	24,8	22,2
	14,8	20,4	22,5	25,0	22,5

Продолжение таблицы 3.3

Показатель	№ эксперимента				
	1	2	3	4	5
СКО, мас. %	0,8	0,8	0,4	1,1	0,7
Доверительные границы НСП, мас. %	0,6	0,8	0,9	1,0	0,9
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ в аппарате охлаждения, мас. %	13,9 $\pm 1,9$	19,8 $\pm 2,0$	22,0 $\pm 1,5$	24,3 $\pm 2,7$	22,0 $\pm 1,9$

Таблица 3.4 – Параметры экспериментов с применением колонного аппарата с 6 тарелками колпачкового типа (4-я серия экспериментов)

Показатель	№ эксперимента							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Концентрация $ZrCl_4$ в исходном расплаве, мас. %	11,5 \pm 1,1							
Мольное Al/K в исходном расплаве	1,01 \pm 0,07							
Расход расплава, л/ч	10 \pm 2	15 \pm 2	20 \pm 2	10 \pm 2	13 \pm 2	16 \pm 2	20 \pm 2	25 \pm 2
Температура расплава на входе в колонну, °С	321,0 $\pm 1,6$	321,0 $\pm 1,6$	321,0 $\pm 1,6$	321,0 $\pm 1,6$	321,0 $\pm 1,6$	321,0 $\pm 1,6$	321,5 $\pm 1,6$	321,5 $\pm 1,6$
Температура расплава на 2-й тарелке колонны, °С	364,0 $\pm 1,8$	362,0 $\pm 1,8$	361,0 $\pm 1,8$	359,0 $\pm 1,8$	354,5 $\pm 1,8$	355,0 $\pm 1,8$	354,0 $\pm 1,8$	353,0 $\pm 1,8$
Температура расплава на 6-й тарелке колонны, °С	333,5 $\pm 1,7$	335,0 $\pm 1,7$	334,5 $\pm 1,7$	341,5 $\pm 1,7$	340,0 $\pm 1,7$	338,0 $\pm 1,7$	324,5 $\pm 1,6$	338,5 $\pm 1,7$
Расход пара $ZrCl_4$ в колонну, кг/ч	5 \pm 1	6 \pm 1	9 \pm 1	5 \pm 1	6 \pm 1	7 \pm 1	9 \pm 1	10 \pm 1
Скорость пара $ZrCl_4$ в отверстиях колпачка на нижней тарелке, м/с	1,4 $\pm 0,3$	1,8 $\pm 0,3$	2,7 $\pm 0,3$	1,4 $\pm 0,3$	1,8 $\pm 0,3$	2,2 $\pm 0,3$	2,7 $\pm 0,3$	3,0 $\pm 0,3$
Отношение расхода пара $ZrCl_4$ к расходу расплава	0,26	0,23	0,26	0,26	0,26	0,27	0,27	0,23
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ на 2-й тарелке колонны, мас. %	-	18,9 20,1 22,5	17,1 17,5 18,4	17,7 18,9 22,6	-	-	-	24,3 25,8 27,8
СКО, мас. %	-	1,8	0,7	2,6	-	-	-	1,8
Доверительные границы НСП, мас. %	-	0,9	0,8	0,8	-	-	-	1,1
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ на 2-й тарелке колонны, мас. %	-	20,5 $\pm 4,0$	17,7 $\pm 1,7$	19,7 $\pm 5,7$	-	-	-	26,0 $\pm 4,6$
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ после колонного аппарата, мас. %	23,2 27,6 29,6 29,9 33,0 34,2 35,3	26,8 27,1 27,8 28,1 29,9 32,2	28,4 28,6 29,4 29,9 29,9 30,9 31,2	28,6 28,9 30,1 30,7 30,7 31,4	28,6 29,4 30,1 30,4 31,9	29,9 30,1 30,7 31,7	29,1 30,4 30,7 31,4 31,9	28,1 28,1 28,6 28,6 29,9
СКО, мас. %	3,9	2,0	1,1	1,1	1,2	0,8	1,1	0,7
Доверительные границы НСП, мас. %	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	30,1 $\pm 3,4$	28,7 $\pm 2,4$	29,9 $\pm 1,7$	30,1 $\pm 1,8$	30,1 $\pm 2,0$	30,6 $\pm 1,9$	30,7 $\pm 1,9$	28,7 $\pm 1,6$

Как можно видеть из таблиц 3.1–3.4, скорость пара $ZrCl_4$ в отверстиях колпачков (или полотна ситчатой тарелки) составила от $(1,4 \pm 0,3)$ до $(3,8 \pm 0,3)$ м/с на нижней тарелке колонных аппаратов и от $(1,2 \pm 0,3)$ до $(2,5 \pm 0,2)$ м/с на верхней тарелке колонных аппаратов. В четвертой серии экспериментов (таблица 3.4, стр. 79) скорость пара в отверстиях колпачков на верхней тарелке не рассчитана, так как не был измерен расход пара $ZrCl_4$ после колонного аппарата. Во всех остальных случаях, скорость пара не превышала максимально допустимого значения 8 м/с [98] и не снижалась ниже рассчитанной по формуле (2.5) критической скорости 0,9 м/с, ниже которой осуществляется пузырьковый режим барботажа.

Таким образом, во всех экспериментах на тарелках колонных аппаратов (кроме верхней тарелки колонного аппарата в четвертой серии экспериментов) обеспечивался эффективный режим массообмена, соответствующий струйному режиму барботажа.

Значимой зависимости концентрации $ZrCl_4$ на сливе колонного аппарата от расхода расплава и пара не наблюдается.

В первой – третьей сериях экспериментов (таблицы 3.1–3.3, стр. 76–79) задавался избыточный расход пара $ZrCl_4$ по отношению к расходу расплава для изучения максимальной достигаемой концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после колонного аппарата. При этом абсорбировалось от 11 % до 64 % поступившего в колонный аппарат пара $ZrCl_4$.

В четвертой серии экспериментов (таблица 3.4, стр. 79) отношение расхода пара $ZrCl_4$ к расходу расплава было снижено для изучения работы в режиме практически полного растворения пара $ZrCl_4$. При этом в ходе экспериментов выгрузка $ZrCl_4$ под конденсатором (6) зафиксирована не была, что может быть связано с его конденсацией на стенках аппарата. По показаниям термопар на входе в конденсатор (6) фиксировалось увеличение температур, свидетельствующее о поступлении паров $ZrCl_4$. Расход пара $ZrCl_4$ после колонного аппарата, рассчитанный на основании материального баланса, составлял 0,2–0,6 кг/ч, исходя из этого, степень абсорбции составляла 94–98 % от поступившего в колонный аппарат пара $ZrCl_4$.

В четвертой серии экспериментов пробы расплава после аппарата охлаждения не отбирались по причине отсутствия технической возможности.

Зависимости достигаемой концентрации $ZrCl_4$ на сливе колонных аппаратов от содержания $ZrCl_4$ и мольного соотношения Al/K в исходном расплаве не наблюдается.

Определение зависимости растворимости $ZrCl_4$ в расплаве $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$ от температуры и давления

На рисунке 3.1 представлена зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после абсорбции от температуры для трех типов колонных аппаратов и аппроксимирующие прямые, полученные методом наименьших квадратов (МНК).

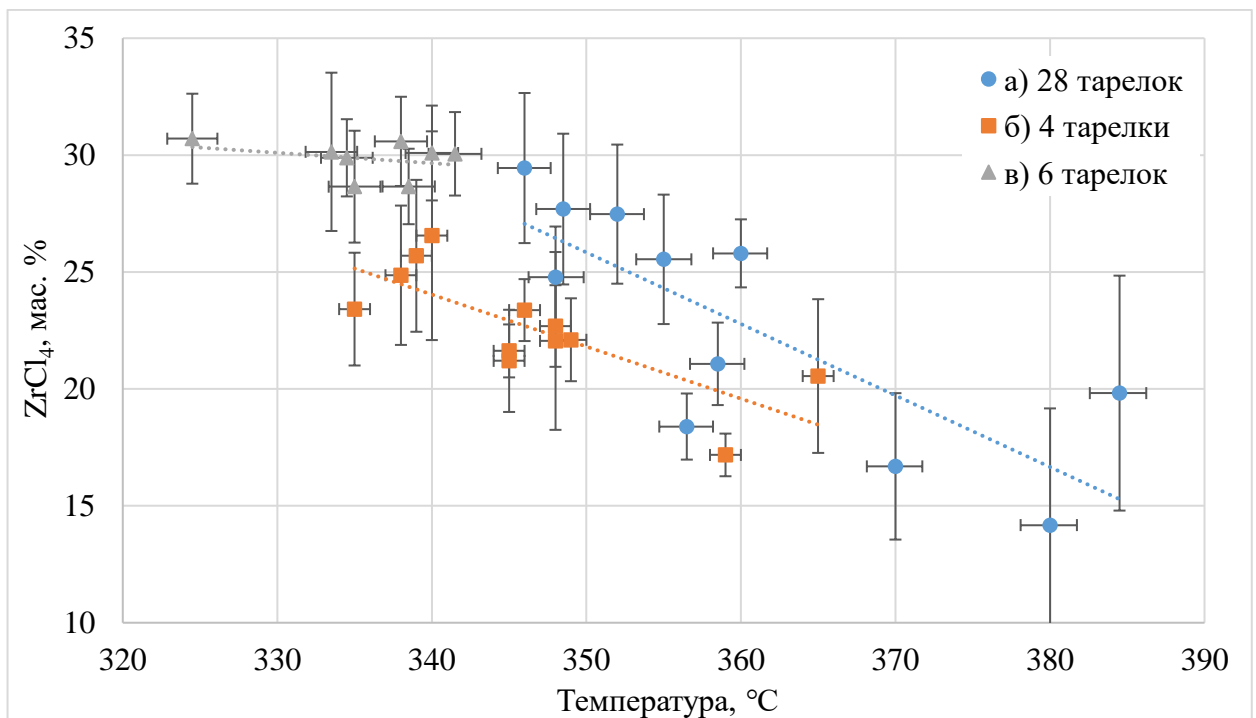


Рисунок 3.1 - Зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после абсорбции от температуры для колонных аппаратов: а) с 28 тарелками колпачкового типа; б) с 4 тарелками ситчатого типа; в) с 6 тарелками колпачкового типа

Как можно видеть из рисунка 3.1, тип колонного аппарата не оказывает значимого влияния на полученную зависимость, что указывает на достижение близкой к равновесной при данных условиях концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после колонных аппаратов всех типов.

Максимальная концентрация $ZrCl_4$ составила $(30,7 \pm 1,9)$ мас. %, концентрация выше 30 мас. % достигается при температуре не выше $346^\circ C$.

В соответствии с законом Генри, растворимость газа в жидкости при постоянной температуре пропорциональна его давлению [83, 84, 101, 110]:

$$x_i^* = \frac{1}{K} \cdot p_i, \quad (3.11)$$

где x_i^* – равновесная мольная доля газа i в растворе;

K – константа Генри;

p_i – парциальное давление газа.

Для выявления данной зависимости был проведен анализ влияния давления на концентрацию $ZrCl_4$ в расплаве.

В связи с низкой надежностью датчиков давления в атмосфере газообразного $ZrCl_4$ при повышенных температурах, их стабильная работа при проведении экспериментов обеспечена не была, поэтому проведена расчетная оценка давления в точках отбора проб расплава. Гидравлическое сопротивление тарелки рассчитывалось по формуле [99, 103]:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{сух.}} + \Delta P_{\text{ж}} = \xi \cdot \frac{w_0^2}{2} \cdot \rho_{\text{п}} + (h_{\text{погр.}} + h_{\text{откр.}} + \Delta h + \frac{\Delta}{2}) \rho_{\text{ж}}, \quad (3.12)$$

где $\Delta P_{\text{сух.}}$ – гидравлическое сопротивлений сухой тарелки;

$\Delta P_{\text{ж}}$ – гидравлических сопротивлений слоя жидкости на тарелке;

ξ – коэффициент сопротивления сухой тарелки, принят равным 5;

w_0 – скорость газа в самом узком месте тарелки, т.е. в отверстиях колпачков для колпачковой тарелки и в отверстиях полотна для ситчатой тарелки;

$\rho_{\text{п}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – плотность пара и жидкости, соответственно;

$h_{\text{погр.}}$ – высота погружения отверстий;

$h_{\text{откр.}}$ – высота открытия отверстий (для ситчатой тарелки не используется);

Δh – подпор жидкости над сливной перегородкой;

Δ – градиент уровня жидкости на тарелке.

Подпор жидкости над сливной перегородкой рассчитывался по формуле:

$$\Delta h = k_1 \cdot k_2 \cdot L_v^{2/3}, \quad (3.13)$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты, принятые 3 и 1,02;

L_v – расход жидкости на единицу длины сливной перегородки.

Градиент уровня жидкости на тарелке определялся по номограмме [99, рис. III-21].

В таблице 3.5 представлены результаты расчетов гидравлического сопротивления тарелок колонных аппаратов для минимальных и максимальных расходов пара и расплава, достигнутых в проведенных экспериментах.

Таблица 3.5 – Гидравлическое сопротивление тарелок колонных аппаратов в зависимости от расхода пара и жидкости

Тип колонного аппарата	Расход пара $ZrCl_4$, кг/ч	Расход расплава, л/ч	$\Delta P_{\text{сух.}}$, Па	$\Delta P_{\text{ж.}}$, Па	ΔP , Па
С 28 тарелками колпачкового типа	8	14	69	532	601
	8	42	69	558	627
	13	14	183	532	714
	13	42	183	558	740
	8*	17*	69	535	604
	13*	33*	183	550	732
С 4 тарелками ситчатого типа	11	7	84	5291	5374
	14	14	212	5300	5511
С 6 тарелками колпачкового типа	5	10	27	3271	3298
	10	25	108	3287	3395
* Предельные сочетания расходов в экспериментах.					

Из представленных в таблице 3.5 результатов следует, что основной вклад в гидравлическое сопротивление тарелок вносит сопротивление слоя расплава. Так как высота слоя расплава для конкретной конструкции тарелки при изменении расхода расплава изменяется незначительно (на 1–2 мм), сопротивление тарелки в использованном диапазоне относительно слабо зависит от расходов пара и жидкости. Это обстоятельство позволяет пренебречь изменением расхода пара $ZrCl_4$ по высоте колонного аппарата и считать гидравлическое сопротивление тарелок примерно одинаковым.

В таблице 3.6 представлены результаты расчета давления в точках оборудования, из которых проводился отбор проб расплава. Также в таблице 3.6 приведены значения давления в нижней части колонных аппаратов, полученные экспериментально в периоды, когда датчики давления работали.

Таблица 3.6 – Величина давления для колонных аппаратах разных типов

Тип колонного аппарата	Место	Расчетное давление, кПа	Экспериментальные значения давления, кПа
С 28 тарелками колпачкового типа	Низ колонного аппарата	117,9–121,5	–
	Аппарат охлаждения	119,7–123,7	113,0–121,0
С 4 тарелками ситчатого типа	Низ колонного аппарата	122,5–123,0	–
	Аппарат охлаждения	124,5–125,1	121,0–126,0
С 6 тарелками колпачкового типа	2-я тарелка	107,4–107,6	–
	Низ колонного аппарата	120,3–120,8	110,0–120,0

Из таблицы 3.6 следует, что расчетные значения давления удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными и, в целом, давление в нижней части колонных аппаратов различных типов достаточно близко.

На рисунке 3.2 показана зависимость мольной доли $ZrCl_4$ в расплаве после абсорбции от температуры в зависимости от давления паров $ZrCl_4$ в точке пробоотбора и аппроксимирующие прямые, полученные МНК.

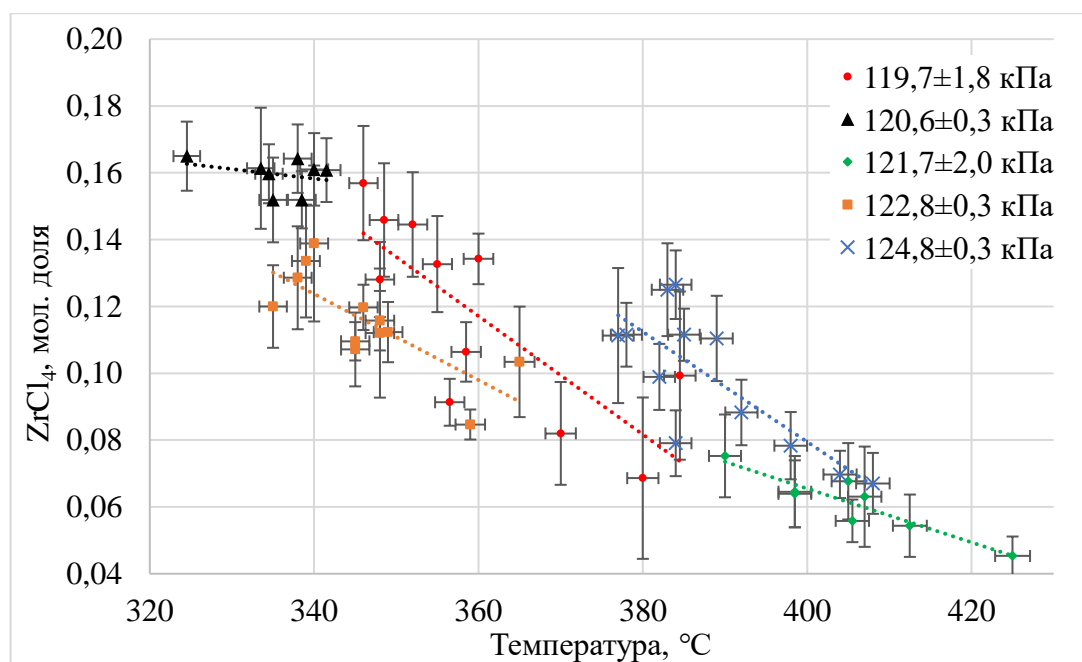


Рисунок 3.2 – Зависимость мольной доли $ZrCl_4$ в расплаве после абсорбции от температуры при различном давлении

Как можно видеть из рисунка 3.2, ожидаемого в соответствии с законом Генри увеличения растворимости $ZrCl_4$ в расплаве при увеличении давления обнаружить не удалось, что, вероятно, связано с узким диапазоном исследованных давлений.

Зависимость константы Генри от температуры выражается уравнением [101]:

$$\ln K = -\frac{q}{R \cdot T} + c, \quad (3.14)$$

где q – дифференциальная теплота растворения газа;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

c – константа, зависящая от природы газа и жидкости.

На основании полученных данных по мольной доле $ZrCl_4$ в расплаве $ZrCl_4$ – $AlCl_3$ – KCl и давлению по уравнению (3.11) рассчитана константа Генри для каждого значения температуры и построена зависимость константы Генри от температуры в координатах « $\ln K$ – $1/T$ ». МНК построена прямая, аппроксимирующая полученные точки.

Коэффициенты a и b аппроксимирующей прямой $y=ax+b$ рассчитаны по уравнениям [131]:

$$a = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - (\sum_{i=1}^n x_i) \cdot (\sum_{i=1}^n y_i)}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}, \quad (3.15)$$

$$b = \frac{(\sum_{i=1}^n x_i^2) \cdot (\sum_{i=1}^n y_i) - (\sum_{i=1}^n x_i) \cdot (\sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i)}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}, \quad (3.16)$$

где n – число измерений;

x_i, y_i – результаты измерения значений x и y в i -м эксперименте.

Сумма квадратов отклонений рассчитывалась по формуле:

$$Q = \sum_{i=1}^n (a \cdot x_i + b - y_i)^2, \quad (3.17)$$

где a и b – коэффициенты прямой $y=ax+b$;

x_i, y_i – результаты измерения значений x и y в i -м эксперименте.

СКО коэффициентов a и b определялось по формулам:

$$S_a = \sqrt{\frac{Q}{(n-2) \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}, \quad (3.18)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{Q}{n \cdot (n-2)} + \bar{x}^2 \cdot S_a^2}, \quad (3.19)$$

где Q – сумма квадратов отклонений, рассчитанная по формуле (3.17) с использованием численных значений коэффициентов a и b ;

n – число измерений;

x_i – результаты измерения значений x в i -м эксперименте;

\bar{x} – среднее арифметическое результатов измерений.

Полуширина доверительного интервала коэффициентов прямой $y=ax+b$ определялась как произведение соответствующего СКО на коэффициент Стьюдента:

$$\Delta_a = t(p, n - 2) \cdot S_a, \quad (3.20)$$

$$\Delta_b = t(p, n - 2) \cdot S_b, \quad (3.21)$$

где $t(p, n-2)$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 и числа степеней свободы $n-2$;

S_a, S_b – СКО коэффициента a и b , определенное по формулам (3.18), (3.19).

На рисунке 3.3 показана температурная зависимость константы Генри для $ZrCl_4$ в расплаве $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$ в координатах « $\ln K-1/T$ » и аппроксимирующая прямая.

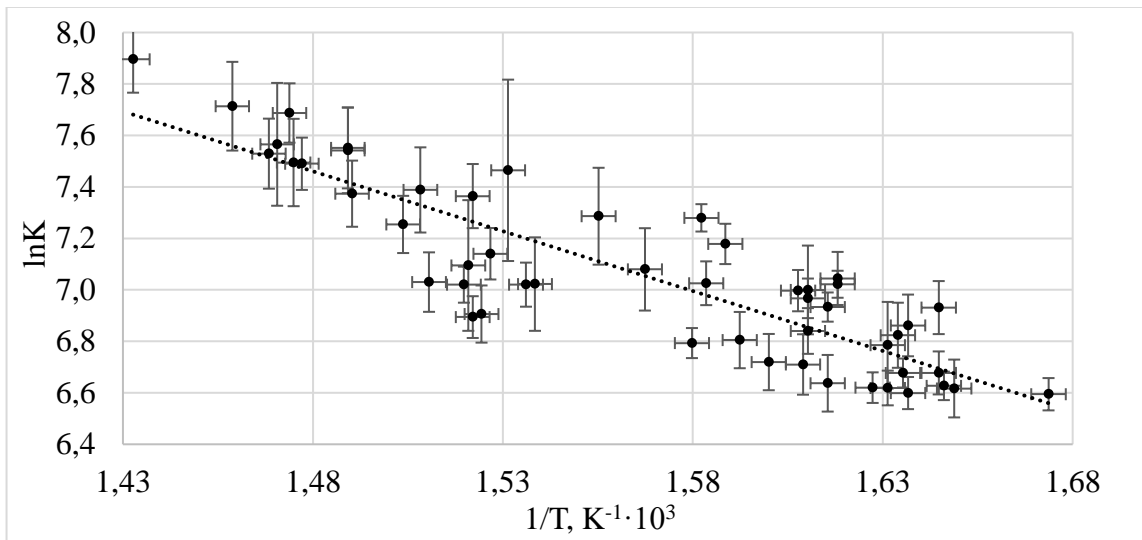


Рисунок 3.3 – Зависимость константы Генри для $ZrCl_4$ в расплаве $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$ от температуры

Прямая, аппроксимирующая представленные на рисунке 3.3 результаты, описывается уравнением:

$$\ln K = -\frac{4650 \pm 370}{T} + 14,35 \pm 0,58, \quad (3.22)$$

где K – константа Генри, кПа;

T – абсолютная температура.

Уравнение (3.22) справедливо в диапазоне температур 597,7–698,2 К (324,5–425,0 °С) и концентрации $ZrCl_4$ в расплаве от 9,6–30,7 мас. %.

Коэффициент детерминации R^2 между $\ln K$ и $1/T$ составляет 0,77, что указывает на сильную связь между величинами ($R > 0,75$) [132].

Уравнение (3.22) позволяет рассчитать константу Генри при заданной температуре. Если прологарифмировать закон Генри и вместо $\ln K$ подставить зависимость (3.22), то после математических преобразований можно получить формулу:

$$\ln P = \ln x - \frac{4650 \pm 370}{T} + 14,35 \pm 0,58, \quad (3.23)$$

где P – давление паров $ZrCl_4$, кПа;

x – мольная доля $ZrCl_4$ в расплаве;

T – абсолютная температура, К.

Выражение (3.23) связывает давление паров $ZrCl_4$ над расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ с концентрацией $ZrCl_4$ в расплаве и температурой, что позволяет рассчитать равновесную концентрацию $ZrCl_4$ в расплаве при давлении, отличном от исследованного. В таблице 3.7 приведены в качестве примера результаты расчета концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ при давлении 101, 120 и 150 кПа.

Таблица 3.7 – Результаты расчета концентрации $ZrCl_4$ в расплаве на основании уравнения (3.22)

Температура, °С	Константа Генри, кПа	Концентрация $ZrCl_4$, мас. % при давлении:		
		101 кПа	120 кПа	150 кПа
330	764±26	25,5±0,7	29,5±0,8	35,4±1,0
350	979±14	20,5±0,3	23,9±0,3	28,9±0,3
370	1234±6	16,7±0,1	19,5±0,1	23,7±0,1
390	1535±34	13,6±0,3	16,0±0,3	19,5±0,4
410	1885±72	11,3±0,4	13,2±0,5	16,2±0,6

Данные таблицы 3.7 демонстрируют, что, как и следовало ожидать, растворимость $ZrCl_4$ в расплаве увеличивается с ростом давления и снижается с ростом температуры.

Вместе с тем, необходимо отметить, что для насыщенных растворов, как правило, наблюдается существенное отклонение от закона Генри.

Как известно из термодинамики [133], для идеальных растворов зависимость растворимости газа в жидкости от температуры выражается уравнением:

$$\ln x = \frac{\Delta H_{\text{конд.}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C, \quad (3.24)$$

где x – мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе;

$\Delta H_{\text{конд.}}$ – энтальпия конденсации растворяемого газа;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

C – константа интегрирования.

Так как энтальпия конденсации всегда отрицательна, с ростом температуры растворимость газа снижается.

На рисунке 3.4 представлена зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры в координатах « $\ln x - 1/T$ » и аппроксимирующая прямая, полученная МНК.

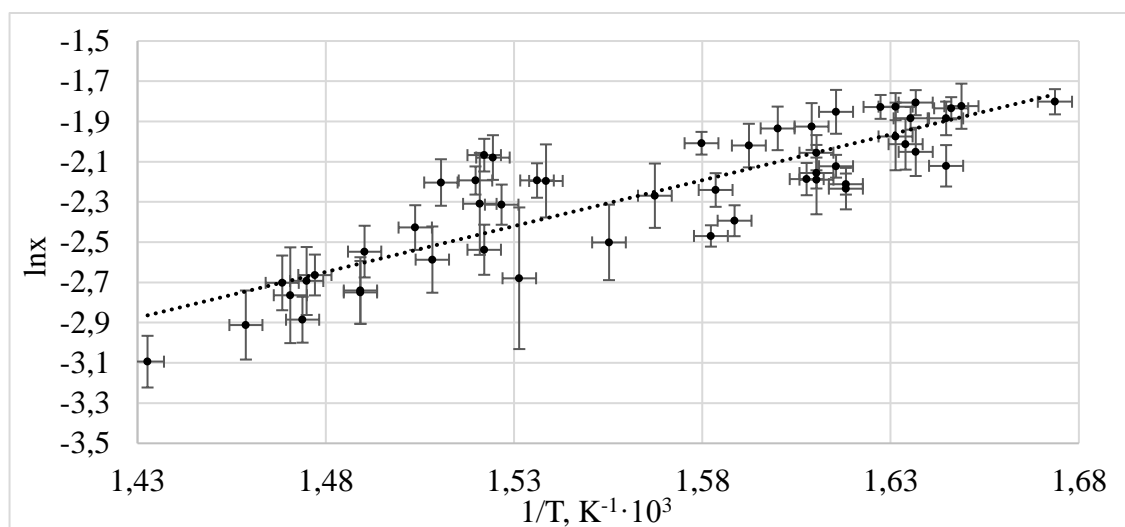


Рисунок 3.4 – Зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры в координатах « $\ln x - 1/T$ » при давлении 117,9–125,1 кПа

Представленная на рисунке 3.4 зависимость равновесной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры в диапазоне температур 324,5–425,0 °С и давлений 119,7–124,8 кПа аппроксимируется прямой, которая описывается уравнением:

$$\ln x = \frac{4559 \pm 373}{T} - 9,40 \pm 0,58, \quad (3.25)$$

где x – мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе;

T – абсолютная температура, К.

Коэффициент детерминации R^2 между $\ln x$ и $1/T$ составляет 0,75, что указывает на сильную связь между величинами ($R > 0,75$) [132].

Как следует из уравнения (3.24), тангенс угла наклона прямой в координатах « $\ln x - 1/T$ » равен $\Delta H_{\text{конд.}}/R$.

Энтальпия конденсации $ZrCl_4$, рассчитанная на основании уравнения (3.25), составляет минус $(37,9 \pm 3,1)$ кДж/моль, что удовлетворительно совпадает с известным из литературы значением минус $(43,5 \pm 2,1)$ кДж/моль [17].

На рисунке 3.5 показана рассчитанная по уравнению (3.25) зависимость равновесной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры в удобных для практического применения координатах: «массовая концентрация – температура °С».

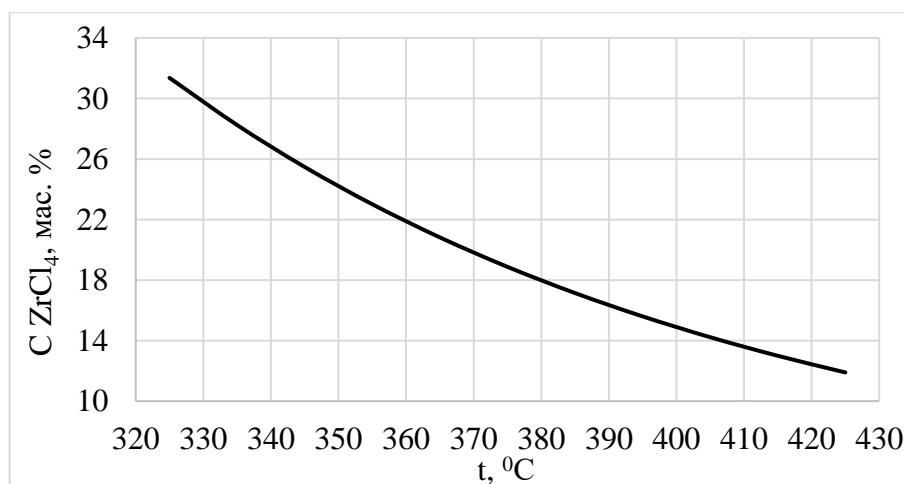


Рисунок 3.5 – Зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры в координатах «С, мас. %- t , °С» при давлении 117,9–125,1 кПа

Представленный на рисунке 3.5 график удобно использовать для расчета материального баланса процесса.

При анализе литературы были выявлены три работы [16, 28, 30], содержащие данные по давлению паров $ZrCl_4$ над расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$. Исследования проводились в разных диапазонах температур и концентраций, поэтому их сравнение между собой и с полученными в данной работе результатами затруднено.

На рисунке 3.6 представлено сравнение зависимости давления паров $ZrCl_4$ от его концентрации в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ при температуре 610 К по результатам настоящей работы (по уравнению (3.23)) и по данным авторов [16, 28, 30].

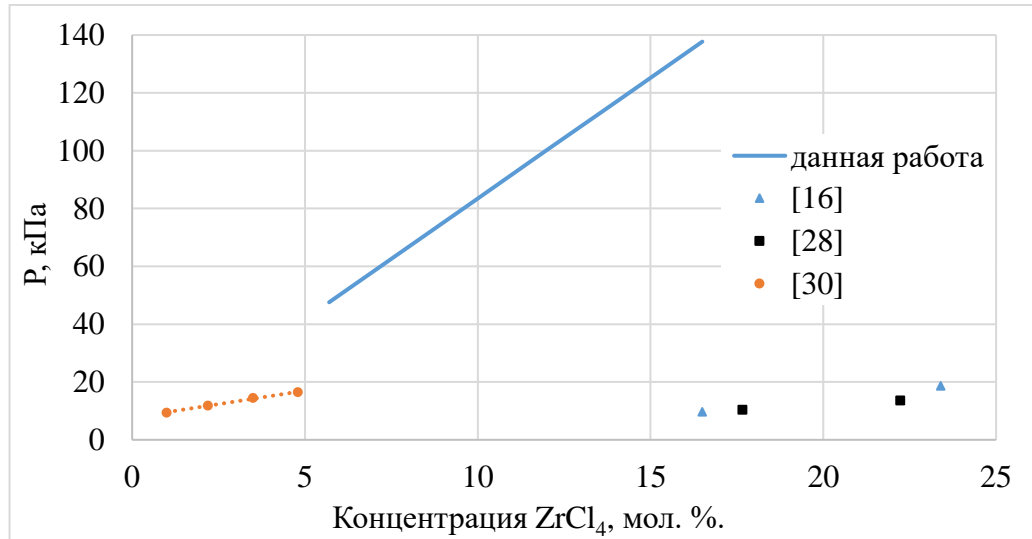


Рисунок 3.6 – Зависимость давления паров $ZrCl_4$ от его концентрации в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ при температуре 610 К по результатам данной работы и по данным [16, 28, 30]

Из рисунка 3.6 можно видеть, что диапазон концентраций $ZrCl_4$ 4,8–16,5 мол. % (10,1–30,7 мас. %) в работах [16, 28, 30] не исследован, результаты работ [16] и [28] не согласуются с результатами работы [30]. Полученные в настоящей работе значения давления паров $ZrCl_4$ при 610 К значительно выше, чем по данным [16, 28, 30].

Необходимо отметить, что авторы [28] изучали расплавы с мольным соотношением $AlCl_3/KCl = 0,75$. При недостатке $AlCl_3$ по отношению к KCl , $ZrCl_4$ в значительной степени связан в прочное соединение K_2ZrCl_6 , поэтому давление паров $ZrCl_4$ над такими расплавами должно быть существенно ниже, чем над расплавами с эквимольным соотношением $AlCl_3/KCl$.

Методика проведения экспериментов в работе [16] включала смешение при комнатной температуре твердых $KAlCl_4$ и $ZrCl_4$ в заданном соотношении с последующей выдержкой смеси при заданной температуре до достижения равновесия. Указанная методика не гарантирует полного растворения $ZrCl_4$ в расплаве $AlCl_3-KCl$ и гомогенизацию расплава, что могло повлиять на полученные результаты.

На рисунке 3.7 представлено сравнение зависимости концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры при давлении 120 кПа по результатам настоящей работы и по данным [16, 28, 30]. Для обеспечения возможности сравнения, полученные в [16, 28, 30] зависимости экстраполированы в область более высоких температур.

Также на рисунке 3.7 показано давление паров $ZrCl_4$ над расплавом, рассчитанное по закону Рауля. Давление насыщенного пара чистого $ZrCl_4$ над его жидкой фазой получено по уравнению (1.16) [17], расчет проведен для условий существования жидкой фазы $ZrCl_4$, т.е. для температуры выше 710 К.

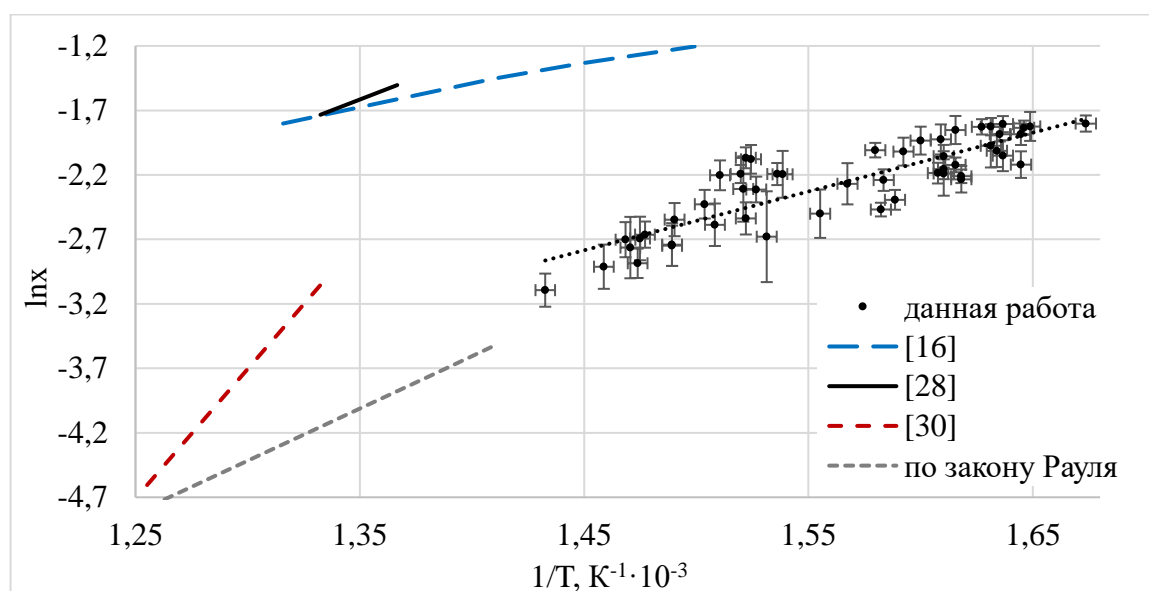


Рисунок 3.7 – Зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры при давлении 120 кПа по результатам данной работы и по данным [16, 28, 30]

Рисунок 3.7 показывает, что по результатам данной работы растворимость $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ при давлении 120 кПа значительно ниже, чем по литературным данным. Все результаты указывают на отрицательное отклонение от закона Рауля в системе $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$, что объясняется наличием взаимодействия $ZrCl_4$ с компонентами расплава.

Определения необходимого числа тарелок дефлегматора

В противоточной абсорбционной колонне в условиях избытка поглощаемого газа по отношению к жидкости, на верхней тарелке газ контактирует со свежим

абсорбентом, что обеспечивает максимальную движущую силу и наиболее эффективный массообмен. Поэтому в четвертой серии экспериментов (с использованием колонного аппарата с 6 тарелками колпачкового типа) дополнительно отбирались пробы расплава со 2-й (считая сверху) тарелки, что позволило изучить абсорбцию паров $ZrCl_4$ отдельно на 1–2 и 3–6 тарелках.

В таблице 3.8 приведены основные параметры и материальный баланс колонного аппарата для экспериментов №2–4, 8 четвертой серии экспериментов (для экспериментов 1, 5–7 пробы со 2-й тарелки не отбирались).

Таблица 3.8 – Основные параметры и материальный баланс колонного аппарата с 6 тарелками

Показатель	№ эксперимента			
	2	3	4	8
Расход расплава в колонный аппарат, л/ч	15±2	20±2	10±2	25±2
Температура расплава на 2-й тарелке колонны, °С	362,0 ±1,8	361,0 ±1,8	359,0 ±1,8	353,0 ±1,8
Концентрация $ZrCl_4$ на 2-й тарелке колонны, мас. %	20,5 ±4,0	17,7 ±1,7	19,7 ±5,7	26,0 ±4,6
Расход $ZrCl_4$ на входе в колонный аппарат, кг/ч	6±1	9±1	5±1	10±1
Расход $ZrCl_4$ после колонного аппарата, кг/ч (% от поданного)	0,1 (2)	0,6 (6)	0,2 (6)	0,2 (2)
Поглотилось на 1-2 тарелках, кг/ч (% от поданного)	2,8 (46)	2,5 (27)	1,7 (37)	8,0 (79)
Поглотилось на 3-6 тарелках, кг/ч (% от поданного)	3,1 (52)	6,2 (67)	2,7 (57)	1,9 (18)

Как можно видеть из таблицы 3.8, расчетный расход $ZrCl_4$ на конденсатор (6) составляет 0,1–0,6 кг/ч или 2–6 % от поступающего в колонный аппарат, т.е. аппарат работал в режиме, близком к полному поглощению. Полученные результаты демонстрируют, что тарелки колонного аппарата сохраняют возможность эффективной работы при значительном снижении расхода пара $ZrCl_4$. Подтверждение возможности работы колонного аппарата в данном режиме имеет важное практическое значение, так как дефлегматор колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ должен работать в режиме, близком к полному поглощению паров.

В экспериментах №2–4 на двух верхних тарелках колонного аппарата поглотилось менее половины поступившего в аппарат пара $ZrCl_4$. Однако необходимо

учесть, что на второй тарелке колонного аппарата устанавливалась более высокая температура, чем на нижележащих тарелках, соответственно, равновесная концентрация $ZrCl_4$ в расплаве на верхних тарелках ниже. На рисунке 3.8 показана зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после 2-й тарелки колонного аппарата от температуры. Также на рисунке 3.8 приведена установленная в данной работе (уравнение (3.25)) зависимость равновесной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве от температуры.

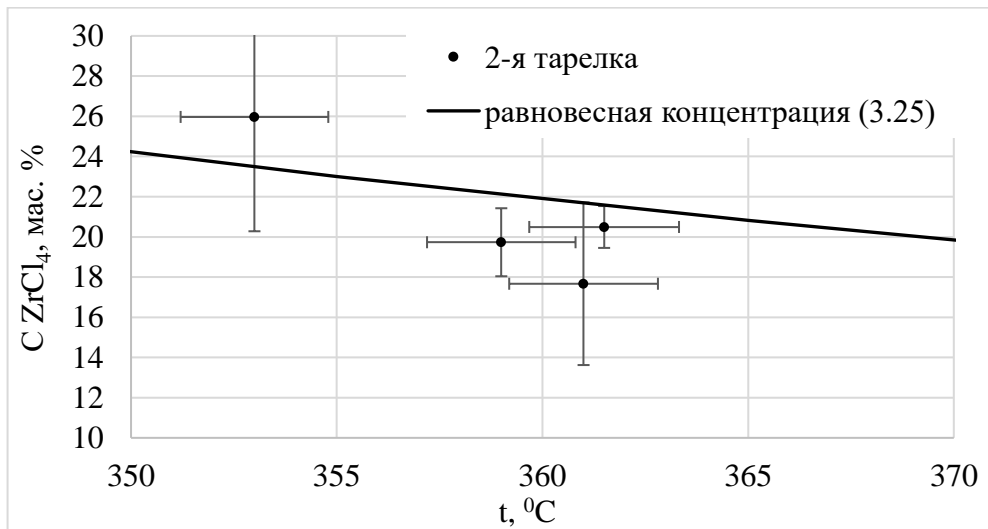


Рисунок 3.8 – Зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после 2-й тарелки колонного аппарата от температуры

Из рисунка 3.8 следует, что в экспериментах №2–4, 8 на 2-й тарелке колонного аппарата достигнута концентрация $ZrCl_4$ в расплаве, близкая к равновесной при данной температуре.

Так как определить реальную площадь контакта фаз на тарелках колонных аппаратов невозможно, для оценки их эффективности используют условный коэффициент массопередачи, отнесенный к единице рабочего объема аппарата, называемый объемным коэффициентом массопередачи [103, 111], который может быть определен по формуле:

$$K_v = \frac{G}{\Delta_{cp} \cdot H \cdot S} = \frac{G}{\Delta_{cp} \cdot V}, \quad (3.26)$$

где G – количество вещества, переносимого между фазами в единицу времени;

Δ_{cp} – средняя движущая сила процесса массопередачи в аппарате;

H – высота зоны контакта;

S – площадь сечения аппарата;

$V=H \cdot S$ – объем аппарата (зоны контакта).

Средняя движущая сила определялась по формуле [111]:

$$\Delta_{\text{cp}} = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2,3 \cdot \lg \frac{\Delta_1}{\Delta_2}}, \quad (3.27)$$

где Δ_1 и Δ_2 – движущая сила на входе и выходе аппарата, вычисленная как разность фактической и равновесной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве.

Равновесная концентрация $ZrCl_4$ в расплаве определялась по формуле (3.25).

В таблице 3.9 приведены результаты расчета объемного коэффициента массопередачи для различных колонных аппаратов. Для ряда экспериментов расчеты выполнить не удалось, в связи с тем, что достигнутая концентрация $ZrCl_4$ в расплаве на выходе из аппарата оказалась выше расчетной равновесной.

Необходимо отметить, что в связи с отсутствием данных об изменении состава расплава по высоте колонного аппарата (за исключением второй тарелки аппарата с 6 тарелками), расчет коэффициентов массообмена произведен для всего объема контакта фаз в аппаратах и не учитывает преимущественное поглощение пара $ZrCl_4$ на верхних тарелках. Таким образом, полученные значения объемных коэффициентов массопередачи являются заниженными.

Таблица 3.9 – Объемные коэффициенты массопередачи для колонных аппаратов разной конструкции

№ эксперимента	Высота зоны контакта, м	Объем зоны контакта, м ³	Средняя движущая сила, мол. %	Объемный коэффициент массопередачи, кг/(с·м ³)
Колонный аппарат с 28 тарелками колпачкового типа				
1	0,9	0,07	6,5	2,2
2			6,1	1,9
3			4,6	2,2
5			6,8	4,2
Среднее			6,0	2,6

Продолжение таблицы 3.9

№ экспери-мента	Высота зоны контакта, м	Объем зоны кон-такта, м ³	Средняя движущая сила, мол. %	Объемный коэффициент массопередачи, кг/(с·м ³)		
Колонный аппарат с 4 тарелками ситчатого типа						
1	1,24	0,10	5,6	1,3		
2			5,4	1,5		
3			6,9	1,3		
4			3,3	3,9		
5			4,9	1,2		
6			5,2	1,1		
7			7,1	1,9		
8			2,0	2,1		
9			5,1	0,9		
10			5,9	0,6		
11			5,2	0,7		
12			6,6	1,1		
Среднее			5,3	1,5		
Колонный аппарат с 6 тарелками колпачкового типа (по аппарату в целом)						
1	1,12	0,09	3,4	4,1		
2			6,4	3,0		
3			5,4	5,1		
5			4,7	3,8		
6			5,3	4,3		
7			3,7	7,7		
8			6,0	5,2		
Среднее					5,0	4,7
Колонный аппарат с 6 тарелками колпачкового типа (по двум верхним тарелкам)						
2	0,37	0,03	3,9	6,8		
3			5,9	3,9		
4			5,0	3,2		
Среднее					4,9	4,7

Из таблицы 3.9 следует, что наибольший объемный коэффициент массопередачи получен на колонном аппарате с 6 тарелками колпачкового типа, причем коэффициенты по двум верхним тарелкам и аппарату в целом соизмеримы. Минимальные значения коэффициентов получены для колонного аппарата с 4 тарелками ситчатого типа. Это связано с тем, что при проведении экспериментов на данном аппарате задавался минимальный расход расплава (7–14 л/ч, по сравнению с 10–42 л/ч на других аппаратах), вследствие чего количество переносимого через границу раздела фаз $ZrCl_4$ было минимальным (по сравнению с экспериментами на других аппаратах), а избыток объема контакта фаз в аппарате максимален.

Особенностью расчета процесса абсорбции пара $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3$ –

$ZrCl_4$ (применительно к работе дефлегматора колонны экстрактивной ректификации) является то, что газовая фаза в абсорбере не содержит инертного (не абсорбирующегося) газа, соответственно, состав газовой фазы по высоте аппарата не меняется и рабочая линия процесса параллельна оси Ox , поэтому вычисление числа единиц переноса (ЧЕП) по газовой фазе невозможно.

В связи с этим, ЧЕП было вычислено по жидкой фазе по формуле [103, 111]:

$$n = \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X^* - X}, \quad (3.28)$$

где n – ЧЕП;

X и X^* – текущая и равновесная относительная концентрация $ZrCl_4$ в жидкой фазе ($X^* - X$ – движущая сила процесса);

X_1 и X_2 – относительная концентрация $ZrCl_4$ в расплаве на входе и выходе аппарата.

Равновесная относительная концентрация рассчитывалась по формуле:

$$X^* = \frac{x}{1-x}, \quad (3.29)$$

где x – равновесная мольная доля $ZrCl_4$ в расплаве, полученная по формуле (3.25).

Величина интеграла (3.28) определялась методом графического интегрирования, для чего строилась кривая зависимости подинтегральной функции от аргумента и вычислялась площадь, ограниченная данной кривой, осью абсцисс и вертикалями, проведенными через точки, абсциссы которых равны пределам интегрирования.

На рисунке 3.9 показан пример расчета ЧЕП при относительной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве на входе 0,45 % (1 мас. %) и 18,2 % (29 мас. %) на выходе.

Представленная на рисунке 3.9 зависимость демонстрирует снижение движущей силы процесса абсорбции при росте концентрации $ZrCl_4$ в расплаве абсорбера, т.е. при движении сверху вниз.

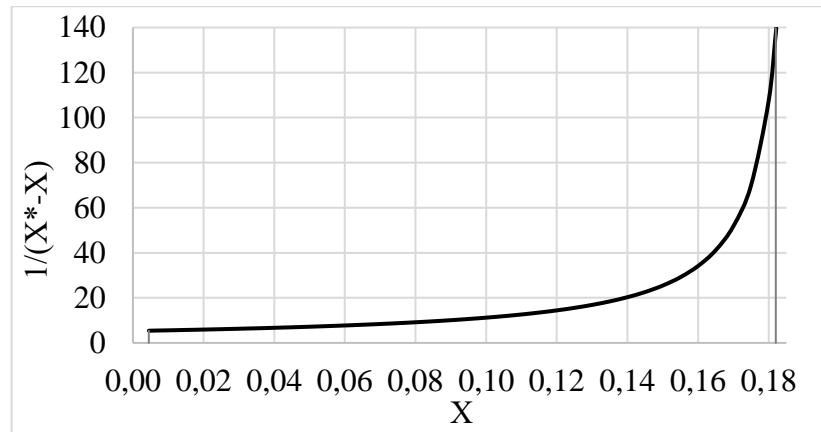


Рисунок 3.9 – Расчет ЧЕП абсорбера при относительной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве на 0,45 % (1 мас. %) входе и 18,2 % (29 мас. %) на выходе

В таблице 3.10 представлены значения ЧЕП для абсорбера, работающего при температуре 330 °С, давлении 120 кПа и при содержании $ZrCl_4$ в поступающем расплаве 1 мас. % в зависимости от концентрации $ZrCl_4$ на выходе из аппарата.

В таблице 3.10 также приведены соответствующие коэффициенты насыщения абсорбера, представляющие собой отношение количества фактически поглощенного $ZrCl_4$ к максимально возможному количеству, соответствующему достижению равновесной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве на выходе из аппарата.

Таблица 3.10 – ЧЕП, необходимое для абсорбции $ZrCl_4$ расплавом в зависимости от концентрации $ZrCl_4$ в расплаве на выходе из аппарата (330 °С, 120 кПа, концентрация $ZrCl_4$ в расплаве на входе в аппарат 1 мас. %)

Концентрации $ZrCl_4$ в расплаве на выходе из аппарата, мас. %	Коэффициент насыщения абсорбера, %	ЧЕП
28,0	93,8	2,6
28,5	95,5	2,9
29,0	97,2	3,4
29,5	99,0	5
29,8	100	∞

Приведенные в таблице 3.10 результаты позволяют определить ЧЕП, необходимое для достижения требуемого коэффициента насыщения абсорбента. На основании полученных значений объемных коэффициентов массопередачи (таблица 3.9, стр. 94–95) и ЧЕП определяются высота зоны контакта фаз дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ по формуле:

$$H = n \cdot h = n \cdot \frac{L}{K_v \cdot S}, \quad (3.30)$$

где H – высота зоны контакта фаз;

n – ЧЕП;

h – высота единицы переноса (ВЕП);

L – расход абсорбента;

K_v – объемный коэффициент массопередачи;

S – площадь сечения аппарата.

Число тарелок определяется делением полученной по формуле (3.30) высоты на принятую высоту контакта фаз на одной тарелке.

Таким образом, для расчета числа тарелок в дефлегматоре колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ может быть использован следующий алгоритм:

- исходя из требуемой производительности колонны и принятого флегмового числа определяется расход пара $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ на входе в дефлегматор и расход разделяющего агента L ;

- исходя из расхода пара $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ и других соображений (например, обеспечения необходимой площади теплообмена) определяется диаметр дефлегматора;

- исходя из принятого расхода дистиллята и флегмового числа определяется необходимый коэффициент насыщения и концентрация $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ на выходе из дефлегматора X_2 ;

- исходя из принятой эффективности регенерации расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ после ректификационной колонны (см. раздел 3.2) принимается концентрация $ZrCl_4$ в расплаве на входе в дефлегматор X_1 ;

- для принятых концентраций X_1 и X_2 по формуле (3.28) рассчитывается ЧЕП;

- на основании полученного ЧЕП, расхода L , диаметра аппарата и объемного коэффициента массопередачи K_v , приведенного в таблице 3.9 (стр. 94–95), по формуле (3.30) рассчитывается высота контакта фаз;

- исходя из принятой высоты контакта фаз на тарелке определяется необходимое количество тарелок.

Например, для дефлегматора диаметром 500 мм с тарелками колпачкового типа с высотой зоны контакта фаз на тарелке 183 мм ($K_v = 4,7$) при расходе расплава

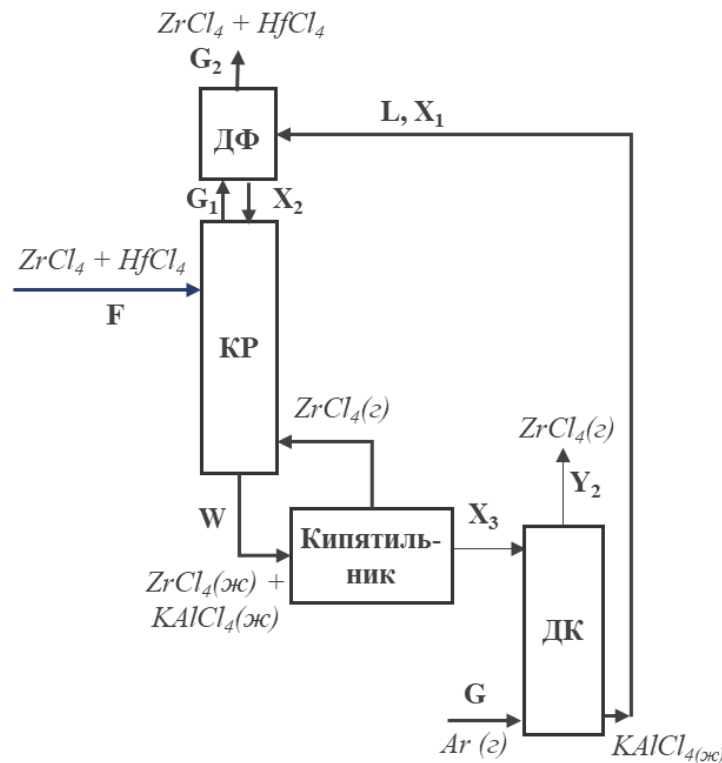
1000 кг/ч и коэффициенте насыщения 97,2 % высота зоны контакта фаз составит 1024 мм. Необходимое число тарелок составит 5,4 (округляется до большего целого числа, т.е. до 6).

На основании полученных данных АО «СвердНИИХиммаш» был разработан дефлегматор колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с 6 тарелками.

Определения условий работы дефлегматора

Особенность работы дефлегматора ректификационной колонны при экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ заключается в том, что получение жидкой фазы $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ за счет конденсации их паров, как это происходит при классической ректификации, невозможно. Формирование потока флегмы происходит за счет растворения паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в разделяющем агенте.

На рисунке 3.10 представлена схема материальных потоков установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$.



ДФ – дефлегматор; КР – ректификационная колонна; ДК – десорбционная колонна; L, F, W – расход, соответственно, разделяющего агента, разделяемой смеси и кубового остатка; G – расход инертного газа на десорбцию

Рисунок 3.10 – Схема материальных потоков установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$

Анализ представленного на рисунке 3.10 материального баланса дефлегматора показывает, что расход разделяющего агента L и расходы паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ связаны соотношением:

$$G_1 - G_2 = L \cdot (X_2 - X_1), \quad (3.31)$$

где G_1 и G_2 – расход паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ на входе и на выходе дефлегматора, соответственно;

L – расход разделяющего агента;

X_1 и X_2 – относительные массовые доли $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве, поступающем в дефлегматор и стекающем из дефлегматора, соответственно.

Давление над верхней тарелкой дефлегматора равно или выше атмосферного, так как аппарат связан с атмосферой. При этом равновесное давление пара $ZrCl_4$ над поступающим в дефлегматор расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$, как правило, меньше атмосферного (например, при температуре 330 °С давление паров меньше 101 кПа вплоть до концентрации $ZrCl_4$ в расплаве 25,5 мас. %).

Данная ситуация возможна только при условии, что в дефлегматор поступает больше паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, чем может раствориться в расплаве при данных условиях, т.е. при выполнении соотношения:

$$G_1/L > (X_2 - X_1), \quad (3.32)$$

где обозначения аналогичны формуле (3.31).

При невыполнении этого условия произойдет полное поглощение паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в дефлегматоре и давление над верхней тарелкой станет ниже атмосферного, что приведет к возникновению потока воздуха в дефлегматор и прекращению нормальной работы аппарата.

Таким образом, выражение (3.32) является условием устойчивой работы дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

В качестве иллюстрации, в таблице 3.11 приведен расчет минимально допустимого отношения расхода пара $ZrCl_4$ к расходу разделяющего агента (G_1/L) в дефлегматоре колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ для разных температур при остаточной концентрации $ZrCl_4$ в разделяющем агенте 1 мас. %.

Таблица 3.11 – Минимально допустимое отношение расхода пара $ZrCl_4$ к расходу разделяющего агента в дефлегматоре при концентрации $ZrCl_4$ в разделяющем агенте (X_1) 1 мас. % и давлении 120 кПа

Температура, °С	Минимальное допустимое отношение расхода пара $ZrCl_4$ к расходу разделяющего агента (G_1/L), кг/кг
330	0,41
340	0,36
350	0,31
360	0,26

Из таблицы 3.11 можно видеть, что чем ниже температура в дефлегматоре колонны (и, соответственно, выше растворимость $ZrCl_4$ в расплаве), тем меньше допустимый расход разделяющего агента в дефлегматор при неизменном расходе паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$. Это обстоятельство необходимо учитывать при эксплуатации колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

Таким образом, на основании результатов исследования процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ на опытной установке получены данные по растворимости $ZrCl_4$ в расплаве в диапазоне температур 597,7–698,2 К (324,5–425,0 °С) и давлений 119,7–124,8 кПа, определены параметры процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ в дефлегматоре колонны экстрактивной ректификации и условия работы дефлегматора.

Основные результаты представлены в статьях [122, 134].

3.2 Десорбция $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$. Определение параметров процесса регенерации расплава $KCl-AlCl_3$ после ректификации

Исходя из схемы материальных потоков установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$, приведенной на рисунке 3.10 (стр. 99), с учетом того, что в качестве десорбента применяется аргон, не содержащий $ZrCl_4$, уравнение материального баланса процесса десорбции записывается в виде:

$$\frac{G}{L} = \frac{X_3 - X_1}{Y_2}, \quad (3.33)$$

где L и G – расход, соответственно, разделяющего агента и десорбента;

X_1 и X_3 – относительные концентрации $ZrCl_4$ в жидкой фазе до и после десорбции;

Y_2 – относительная концентрация $ZrCl_4$ в газовой фазе после десорбции.

В координатах «X–Y» уравнение (3.33) представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным L/G . Т.е. процесс десорбции характеризуют не расходы жидкости и газа сами по себе, а их отношение (L/G), называемое удельным расходом десорбируемого раствора, или, что более удобно, обратная величина (G/L), называемая удельным расходом десорбента.

Для процесса экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ расход разделяющего агента L и концентрация $ZrCl_4$ в расплаве до десорбции X_3 (после кипятильника) задаются условиями работы ректификационной колонны.

Для расчета процесса и колонны десорбции требуется знать достигаемую конечную концентрацию $ZrCl_4$ в расплаве после десорбции (X_1) и удельный расход десорбента (G/L).

Для получения указанных данных, на опытной установке (рисунок 2.2б, стр. 54) с использованием колонного аппарата с 28 тарелками колпачкового типа (рисунок 2.3, стр. 60) проведено три серии экспериментов.

Для проведения испытаний выбраны следующие диапазоны параметров:

- расход расплава варьировался в диапазоне от (8 ± 2) до (42 ± 2) л/ч. Нижнее значение диапазона ограничено минимальным стабильным расходом расплава из питающего бака (3), верхнее – пропускной способностью колонного аппарата (1);

- расход аргона варьировали в диапазоне от $(0,22 \pm 0,03)$ до $(1,36 \pm 0,03)$ $\text{нм}^3/\text{ч}$ таким образом, чтобы удельный расход десорбента находился в диапазоне 15–40 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ расплава. В двух экспериментах удельный расход десорбента был увеличен до 69–75 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ расплава;

- температура в колонном аппарате с помощью системы электрообогрева поддерживалась в диапазоне от $(437,0 \pm 2,2)$ до $(453,0 \pm 2,2)$ °С для обеспечения достаточно эффективной десорбции;

- концентрация $ZrCl_4$ в исходном расплаве задавалась от $(10,3 \pm 1,0)$ до $(12,3 \pm 1,2)$ мас. %, что соответствует ожидаемой концентрации $ZrCl_4$ в расплаве, поступающем на десорбцию на промышленной установке разделения $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

В исследованном диапазоне расходов колонный аппарат работал устойчиво, «захлебывания» и переполнения не наблюдалось.

Статистическая обработка результатов экспериментов проводилась, как описано в разделе 3.1.

В таблицах 3.12–3.14 приведены параметры трех серий экспериментов, результаты параллельного определения (в порядке возрастания значений) концентрации $ZrCl_4$ после колонного аппарата, СКО результатов измерений, доверительные границы НСП и доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ при доверительной вероятности 0,95. В таблицах 3.12–3.14 также приведена степень десорбции, рассчитанная по формуле [111]:

$$\psi = \frac{C_1 - C_2}{C_1} 100\%, \quad (3.34)$$

где C_1 и C_2 – массовые доли $ZrCl_4$ в расплаве перед и после десорбции, соответственно.

Таблица 3.12 – Параметры экспериментов по десорбции с применением колонного аппарата с 28 тарелками колпачкового типа (1-я серия экспериментов)

Показатель	№ эксперимента					
	1	2	3	4	5	6
Концентрация $ZrCl_4$ в исходном расплаве, мас. %	12,3±1,2					
Мольное Al/K в исходном расплаве	0,95±0,06					
Расход расплава, л/ч	14±2	16±2	25±2	28±2	36±2	40±2
Температура расплава на входе в колонну, °С	330,0 ±1,7	331,0 ±1,7	333,0 ±1,7	331,0 ±1,7	337,0 ±1,7	338,0 ±1,7
Температура расплава на сливе колонны, °С	453,0 ±2,3	441,0 ±2,2	446,0 ±2,2	438,0 ±2,2	444,0 ±2,2	437,0 ±2,2
Расход десорбента, нм ³ /ч	0,52 ±0,03	1,20 ±0,03	0,98 ±0,03	1,10 ±0,03	1,36 ±0,03	1,35 ±0,03
Удельный расход десорбента, нм ³ /м ³	37	75	39	39	38	34
Скорость пара в отверстиях колпачка на нижней тарелке, м/с	1,9 ±0,1	4,3 ±0,1	3,6 ±0,1	4,0 ±0,1	4,9 ±0,1	4,9 ±0,1
Скорость пара в отверстиях колпачка на верхней тарелке, м/с	2,8 ±0,3	5,4 ±0,3	5,1 ±0,3	5,7 ±0,3	7,2 ±0,3	7,2 ±0,3

Продолжение таблицы 3.12

Показатель	№ эксперимента					
	1	2	3	4	5	6
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	1,30	1,15	1,38	1,58	1,58	0,79
	1,38	1,17	1,51	1,63	1,63	0,80
	1,40	1,17	1,69	1,79	1,69	0,81
	1,43					
СКО, мас. %	0,06	0,01	0,15	0,11	0,05	0,03
Доверительные границы НСП, мас. %	0,06	0,05	0,07	0,07	0,07	0,09
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	1,38 ±0,10	1,17 ±0,07	1,52 ±0,34	1,67 ±0,24	1,63 ±0,24	2,04 ±0,12
Степень десорбции, %	88,8	90,5	87,6	86,4	86,7	83,3

Таблица 3.13 – Параметры экспериментов по десорбции с применением колонного аппарата с 28 тарелками колпачкового типа (2-я серия экспериментов)

Показатель	№ эксперимента			
	1	2	3	4
Концентрация $ZrCl_4$ в исходном расплаве, мас. %	11,2±1,1			
Мольное Al/K в исходном расплаве	1,02±0,06			
Расход расплава, л/ч	8±2	15±2	22±2	42±2
Температура расплава на входе в колонну, °С	332,0 ±1,7	332,0 ±1,7	332,0 ±1,7	331,0 ±1,7
Температура расплава на сливе колонны, °С	451,0 ±2,3	445,0 ±2,2	444,0 ±2,2	443,0 ±2,2
Расход десорбента, нм ³ /ч	0,55 ±0,03	0,55 ±0,03	0,69 ±0,03	1,1 ±0,03
Удельный расход десорбента, нм ³ /м ³	69	37	31	26
Скорость пара в отверстиях колпачка на нижней тарелке, м/с	2,0 ±0,1	2,0 ±0,1	2,5 ±0,1	4,0 ±0,1
Скорость пара в отверстиях колпачка на верхней тарелке, м/с	2,5 ±0,3	2,9 ±0,3	3,8 ±0,3	6,5 ±0,3
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	0,26 0,33 0,43	0,59 0,59 0,61	0,66 0,72 0,72	1,02 1,07 1,12
СКО, мас. %	0,09	0,01	0,03	0,05
Доверительные границы НСП, мас. %	0,01	0,03	0,03	0,05
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	0,34 ±0,21	0,60 ±0,05	0,70 ±0,07	1,07 ±0,12
Степень десорбции, %	97,0	94,7	93,8	90,5

Таблица 3.14 – Параметры экспериментов по десорбции с применением колонного аппарата с 28 тарелками колпачкового типа (3-я серия экспериментов)

Показатель	№ эксперимента			
	1	2	3	4
Концентрация $ZrCl_4$ в исходном расплаве, мас. %	10,2±1,0			
Мольное Al/K в исходном расплаве	1,05±0,06			
Расход расплава, л/ч	15±2	20±2	15±2	15±2
Температура расплава на входе в колонну, °С	323,0 ±1,6	331,0 ±1,7	323,0 ±1,6	323,0 ±1,6
Температура расплава на сливе колонны, °С	451 ±2,3	445 ±2,2	450 ±2,3	450 ±2,3
Расход десорбента, нм ³ /ч	0,24 ±0,03	0,67 ±0,03	0,22 ±0,03	0,44 ±0,03
Удельный расход десорбента, нм ³ /м ³	16	34	15	29
Скорость пара в отверстиях колпачка на нижней тарелке, м/с	0,9 ±0,1	2,4 ±0,1	0,8 ±0,1	1,6 ±0,1
Скорость пара в отверстиях колпачка на верхней тарелке, м/с	1,7 ±0,3	3,5 ±0,3	1,6 ±0,3	2,4 ±0,3
Результаты измерения концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	0,95 1,05 1,10	0,66 0,73 0,76	1,24 1,25 1,34	0,89 0,97 0,97
СКО, мас. %	0,08	0,05	0,05	0,04
Доверительные границы НСП, мас. %	0,04	0,03	0,05	0,04
Доверительный интервал концентрации $ZrCl_4$ после колонны, мас. %	1,03 ±0,17	0,72 ±0,12	1,28 ±0,13	0,95 ±0,11
Степень десорбции, %	89,9	93,0	87,5	90,8

Как можно видеть из таблиц 3.12–3.14, скорость газа (пар $ZrCl_4$ и Ar) в отверстиях колпачков составила от (0,8±0,1) до (4,9±0,3) м/с на нижней тарелке колонного аппарата и от (1,6±0,3) до (7,2±0,2) м/с на верхней тарелке колонного аппарата. Скорость газа не превышала максимально допустимого значения 8 м/с [98] и, за исключением эксперимента №3 третьей серии, не снижалась ниже рассчитанной по формуле (2.5) критической скорости 0,9 м/с, ниже которой осуществляется пузырьковый режим барботажа. Таким образом, на тарелках колонного аппарата обеспечивался эффективный режим массообмена, соответствующий струйному режиму барботажа.

Значимой зависимости концентрации $ZrCl_4$ на сливе колонного аппарата от расхода расплава и пара не наблюдается.

Степень десорбции $ZrCl_4$ в ходе экспериментов составляла от 83,3 до 97,0 %.

На рисунке 3.11 представлена зависимость остаточной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ после десорбции от удельного расхода десорбента и аппроксимирующие прямые, полученные МНК.

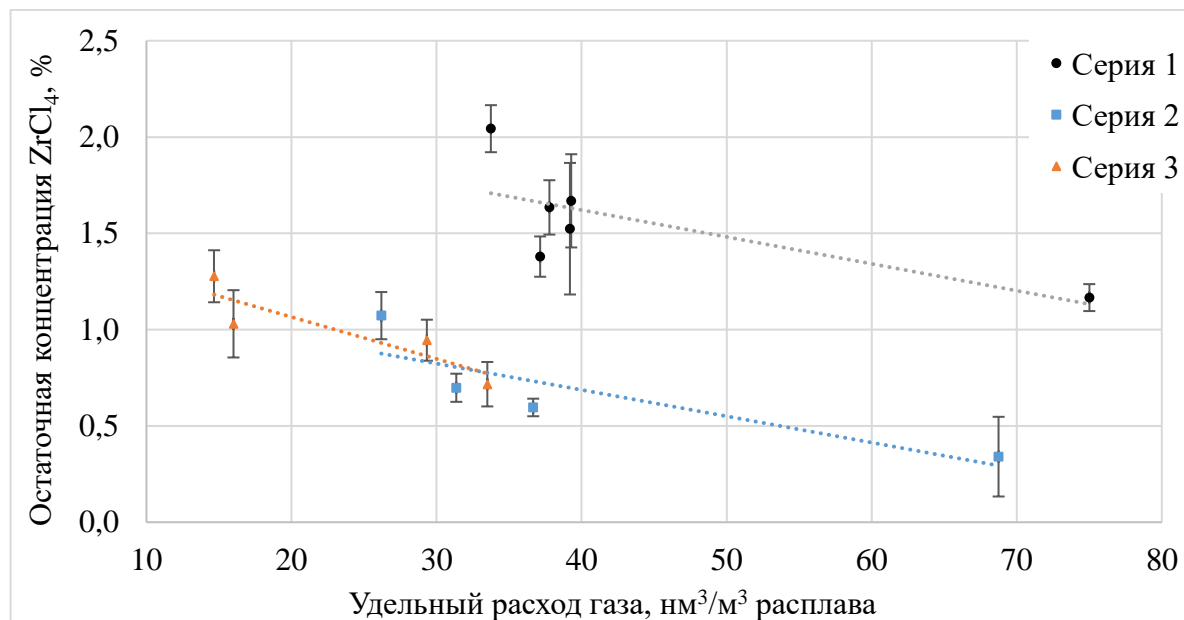


Рисунок 3.11 - Зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после десорбции от удельного расхода десорбента при температуре 437–453 °С для расплава:
 серия 1 – $ZrCl_4$ (12,3±1,2) мас. %, Al/K (0,95±0,06);
 серия 2 – $ZrCl_4$ (11,2±1,1) мас. %, Al/K (1,02±0,06);
 серия 3 – $ZrCl_4$ (10,2±1,0) мас. %, Al/K (1,05±0,06)

Как можно видеть на рисунке 3.11, остаточная концентрация $ZrCl_4$ в расплаве после десорбции закономерно снижается с ростом удельного расхода десорбента, однако достигаемая остаточная концентрация $ZrCl_4$ зависит от состава исходного расплава.

В первой серии экспериментов (мольное соотношение Al/K в расплаве 0,95) остаточная концентрация $ZrCl_4$ в расплаве не снижалась ниже 1,17 мас. % даже при удельном расходе десорбента 75 нм³ на 1 м³ расплава. Для второй и третьей серий экспериментов, где применялся расплав с мольным соотношением Al/K > 1, остаточная концентрация $ZrCl_4$ в расплаве менее 1 мас. % достигалась при удельном расходе десорбента более 29 нм³ на 1 м³ расплава.

Данный факт объясняется протеканием двух конкурирующих реакций:





Так как хлоралюминаты щелочных металлов прочнее, чем соответствующие гексахлорцирконаты [17, 31], при наличии избытка AlCl_3 ($\text{Al}/\text{K} > 1,0$) хлорид калия практически полностью взаимодействует по реакции (3.35) и K_2ZrCl_6 не образуется. При недостатке AlCl_3 ($\text{Al}/\text{K} < 1,0$) хлорид калия, не израсходованный по реакции (3.35), связывает ZrCl_4 в K_2ZrCl_6 по реакции (3.36). Так как K_2ZrCl_6 в данных условиях практически нелетуч [31], его образование препятствует десорбции ZrCl_4 из расплава.

Таким образом, установлено что для эффективной десорбции ZrCl_4 из расплава $\text{AlCl}_3\text{--KCl--ZrCl}_4$, мольное соотношение Al/K должно быть больше 1,0.

Для расплавов с мольным соотношением $\text{Al}/\text{K} > 1,0$, остаточная концентрация ZrCl_4 после десорбции не зависит от концентрации ZrCl_4 в исходном расплаве.

Коэффициент детерминации R^2 между остаточной концентрацией ZrCl_4 в расплаве после десорбции и удельным расходом десорбента составляет:

- для первой серии экспериментов 0,53 (умеренная связь между величинами);
- для второй серии экспериментов 0,74 (сильная связь между величинами);
- для третьей серии экспериментов 0,79 (сильная связь между величинами).

Как известно [69], остаточное содержание высококипящего компонента в разделяющем агенте сильно влияет на эффективность ректификации и, соответственно, на необходимое количество ступеней разделения. В АО «СвердНИИхиммаш» рассчитано максимально допустимое содержание ZrCl_4 в регенерированном расплаве $\text{KCl--AlCl}_3\text{--ZrCl}_4$, направляемом в ректификационную колонну. Для принятого числа ступеней разделения, при приемлемых циркуляционных потоках, концентрация ZrCl_4 в расплаве, поступающем в дефлегматор ректификационной колонны, не должна превышать 1,0 мас. %.

Проведен расчет ЧЕП, необходимого для достижения остаточной концентрации ZrCl_4 в расплаве 1,0 мас. %, при концентрации ZrCl_4 в исходном расплаве 12,3 мас. % (степень десорбции 91,9 %) при различных удельных расходах десорбента. Для чего графическим методом найдено значение интеграла [103, 111]:

$$n = \int_{Y_1}^{Y_2} \frac{dY}{Y^* - Y}, \quad (3.37)$$

где n – ЧЕП;

Y_1 и Y_2 – относительная концентрация $ZrCl_4$ в газовой фазе до и после десорбции, соответственно;

Y и Y^* – текущая и равновесная относительная концентрация $ZrCl_4$ в газовой фазе, соответственно.

Для расчета равновесной концентрации $ZrCl_4$ в газовой фазе использованы данные по зависимости давления паров $ZrCl_4$ над расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от концентрации $ZrCl_4$, полученные АО «РИТМ».

В таблице 3.15 приведены соответствующие значения ЧЕП для различных удельных расходов десорбента.

Таблица 3.15 – ЧЕП, необходимое для десорбции $ZrCl_4$ из расплава с концентрацией 12,3 мас. % до остаточной концентрации 1,0 мас. %, при различных удельных расходах десорбента

Удельный расход десорбента, nm^3/m^3	ЧЕП
19,3	∞
20	29
25	7,1
30	4,5
35	3,3
70	1,2

Из таблицы 3.15 следует, что при удельном расходе десорбента $19,3 nm^3/m^3$ необходимое ЧЕП стремится к бесконечности, т.е. движущая сила процесса стремится к нулю и данный удельный расход является минимальным возможным.

На рисунке 3.12 показано положение рабочих линий процесса десорбции при различных удельных расходах десорбента.

Из рисунка 3.12 можно видеть, что при удельном расходе десорбента $19,3 nm^3$ на $1 m^3$ расплава рабочая линия касается линии равновесия в значении ~ 3 мас. %. Таким образом, при удельном расходе десорбента менее $19,3 nm^3/m^3$ при температуре $437-453$ °C и мольном соотношении $Al/K > 1$ достичь остаточной концентрации $ZrCl_4$ после десорбции меньше 3 мас. % невозможно.

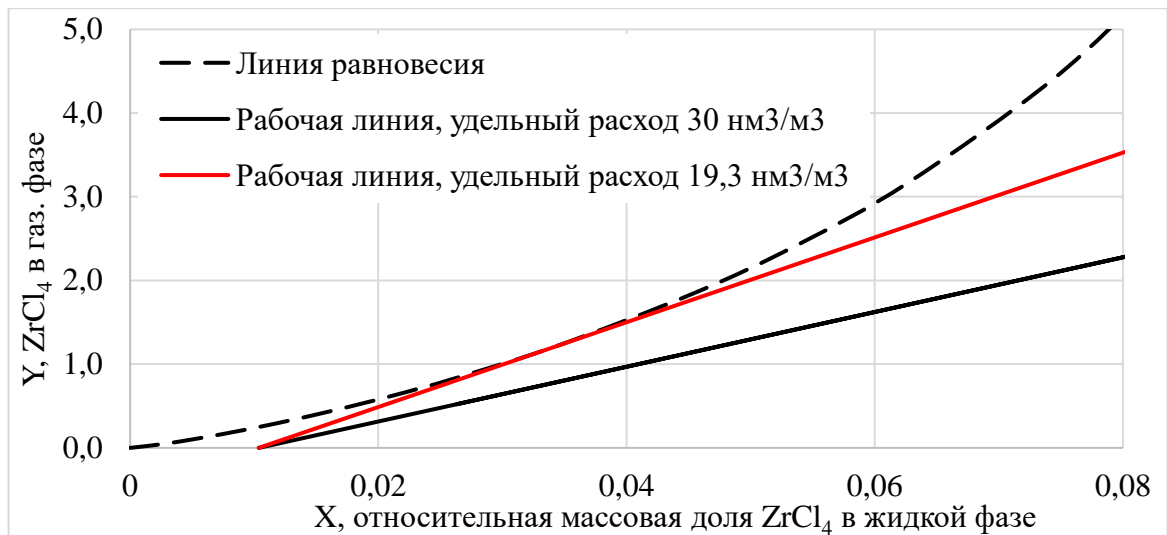


Рисунок 3.12 – Положение рабочих линий процесса десорбции при концентрации $ZrCl_4$ в исходном расплаве 12,3 мас. %, в расплаве после десорбции 1,0 мас. % и удельном расходе десорбента 19,3 и 30 нм³/м³

При увеличении удельного расхода десорбента снижается необходимое ЧЭП и, соответственно, высота колонны, но увеличивается диаметр колонны, затраты на десорбент, а также усложняется процесс конденсации $ZrCl_4$ и очистки десорбента после конденсации. Что, в свою очередь, ведет к увеличению затрат на создание и эксплуатацию оборудования узла конденсации и очистки аргона.

На основании проведенной технико-экономической оценки было установлено, что оптимальным является удельный расход десорбента ~ 30 нм³/м³.

Таким образом, на основании результатов исследования процесса десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ на опытной установке получены данные по эффективности десорбции в зависимости от удельного расхода десорбента и мольного соотношения Al/K в расплаве и определены параметры процесса десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$.

Основные результаты представлены в статье [123].

Выводы по главе 3

1. Определена зависимость равновесной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры в диапазоне температур 597,7–698,2 К (324,5–425,0 °С) и давлений 119,7–124,8 кПа.
2. Определена зависимость константы Генри для $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры в диапазоне температур 597,7–698,2 К (324,5–425,0 °С) и концентраций 9,6–30,7 мас. %
3. Установлено, что максимальная концентрация $ZrCl_4$ в расплаве в практически важном диапазоне температур 330,0–340,0 °С составляет $(16,5 \pm 1,0)$ мол. % и не зависит от типа колонного аппарата.
4. Определены объемные коэффициенты массопередачи для процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ для трех типов колонных аппаратов.
5. Определены ЧЕП, необходимые для абсорбции $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ при различных коэффициентах насыщения абсорбера.
6. Разработан алгоритм расчета числа тарелок дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$.
7. Экспериментально показано, что шести тарелок с высотой зоны контакта фаз 183 мм достаточно для достижения равновесия и практически полного (до 98 %) поглощения паров $ZrCl_4$.
8. Определены условия устойчивой работы дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$: отношение расхода паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ к расходу разделяющего агента должно быть больше разницы относительных концентраций $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве на выходе и входе дефлегматора.
9. Обоснованы параметры процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ в дефлегматоре колонны экстрактивной ректификации:
 - концентрация $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ после дефлегматора ректификационной колонны не ниже 15,4 мол. %;
 - коэффициент насыщения 97,2 %;

- температура в дефлегматоре ректификационной колонны 330,0–340,0 °С;
- давление на нижней тарелке дефлегматора ректификационной колонны не ниже 120,0 кПа.

10. Определена зависимость остаточной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ после десорбции от удельного расхода десорбента при температуре 437,0–453,0 °С.

11. Установлено влияние мольного соотношения Al/K в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ на достигаемую остаточную концентрацию $ZrCl_4$ после десорбции.

12. Обоснована необходимость поддержания мольного соотношения $Al/K > 1,0$.

13. Установлено, что при поддержании мольного соотношения $Al/K > 1,0$ концентрация $ZrCl_4$ в расплаве после десорбции менее 1,0 мас. % достигается при удельном расходе десорбента более 29,0 nm^3/m^3 .

14. Получена зависимость ЧЕП, необходимого для десорбции $ZrCl_4$ из расплава с концентрацией 12,3 мас. % до остаточной концентрации 1,0 мас. %, от удельного расхода десорбента.

15. Определен минимальный удельный расход десорбента 19,3 nm^3/m^3 .

16. Обоснованы параметры процесса десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и условия регенерации расплава после колонны экстрактивной ректификации:

- концентрация $ZrCl_4$ в расплаве после десорбции менее 1,0 мас. %;
- температура десорбции более 450 °С;
- удельный расход десорбента 30 nm^3/m^3 ;
- мольное соотношение Al/K в расплаве более 1,0.

Глава 4 Контроль состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ в процессе экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$

Как следует из результатов, представленных в разделе 3.2, в процессе экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ должно поддерживаться мольное соотношение $Al/K > 1,0$. При проектировании промышленной установки в АО ЧМЗ было предусмотрено, что контроль мольного соотношения Al/K будет производиться расчетным способом по массовым долям Al и K в пробах циркулирующего в установке расплава. На установке было предусмотрено 4 точки отбора проб расплава (рисунок 2.6, стр. 64).

Однако опыт эксплуатации промышленной установки АО ЧМЗ показал, что определения массовых концентраций K , Al , Zr , Hf в пробах расплава недостаточно для объективной оценки его состава, так как указанные элементы могут находиться в разных химических соединениях. В частности, не удалось полностью исключить поступление в установку в процессе эксплуатации следов воздуха, вследствие чего высокогигроскопичные хлориды алюминия, циркония и гафния частично переходят в кислородсодержащие соединения ($AlOCl$, Al_2O_3 , $ZrOCl_2$, ZrO_2 , $HfOCl_2$, HfO_2). При возникновении дефицита $AlCl_3$ по отношению к KCl , последний связывает $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в малолетучие K_2ZrCl_6 и K_2HfCl_6 .

Таким образом, в расплаве в процессе эксплуатации установки накапливаются нелетучие соединения Zr и Hf , которые не участвуют в процессах массообмена и снижают эффективность работы установки. При этом мольное соотношение Al/K , рассчитанное по массовой доле Al , не эквивалентно мольному соотношению $AlCl_3/KCl$, так как часть Al находится в формах, отличных от $AlCl_3$.

На рисунке 4.1 показана динамика изменения мольного соотношения Al/K в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ в процессе эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ.



Рисунок 4.1 – Изменение мольного соотношения Al/K в расплаве $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$ в процессе эксплуатации установки экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 АО ЧМЗ

Из рисунка 4.1 видно, что мольное соотношение Al/K в расплаве, рассчитанное по концентрации Al и K, в процессе эксплуатации установки постепенно увеличивалось. Эффективность разделения ZrCl_4 и HfCl_4 при этом снижалась, что обусловлено накоплением нелетучих соединений Zr и Hf в расплаве. Наблюдаемое увеличение мольного соотношения Al/K вызвано накоплением в расплаве оксидных форм Al, при этом мольное соотношение AlCl_3/KCl в расплаве как минимум не увеличивалось, а возможно и снижалось.

Таким образом, потребовалась разработка дополнительных способов контроля состава расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$ для эффективного осуществления процесса экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 .

Результаты исследования фазового состава кристаллизованных расплавов

Как следует из диаграмм плавления систем $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4$ и $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{HfCl}_4$ [27, 28] (рисунок 1.6, стр. 47), прямая, соответствующая эквимольному соотношению AlCl_3/KCl , проходит через поля первичной кристаллизации KAlCl_4 и ZrCl_4 (HfCl_4) и находится в непосредственной близости от пограничных кривых, отделяющих поля первичной кристаллизации KCl и K_2ZrCl_6 (K_2HfCl_6). Исходя из этого, было сделано предположение, что фазовый состав кристаллизованных расплавов может дать информацию о «вещественном» составе расплава, циркулирующего в установке экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 .

Во ФГАОУ ВО УрФУ была разработана методика количественного определения содержания кристаллических фаз в кристаллизованных расплавах $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$ [32–34] методом рентгеновской дифрактометрии и проведены исследования фазового состава образцов расплава, отобранных с установки экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 АО ЧМЗ. Предел обнаружения кристаллических фаз по разработанной методике составляет ~ 1 мас. %.

Подтверждено, что основной кристаллической фазой кристаллизованных расплавов является KAlCl_4 . Помимо основной фазы, в зависимости от точки отбора проб расплава, идентифицированы фазы ZrCl_4 , AlCl_3 и K_2ZrCl_6 . Так как соединения Hf кристаллизуются изоморфно с аналогичными соединениями Zr, гафнийсодержащие фазы обнаружены не были. Фаза KCl в пробах также не зафиксирована. На рисунках 4.2–4.4 приведены типичные дифрактограммы исследуемых проб.

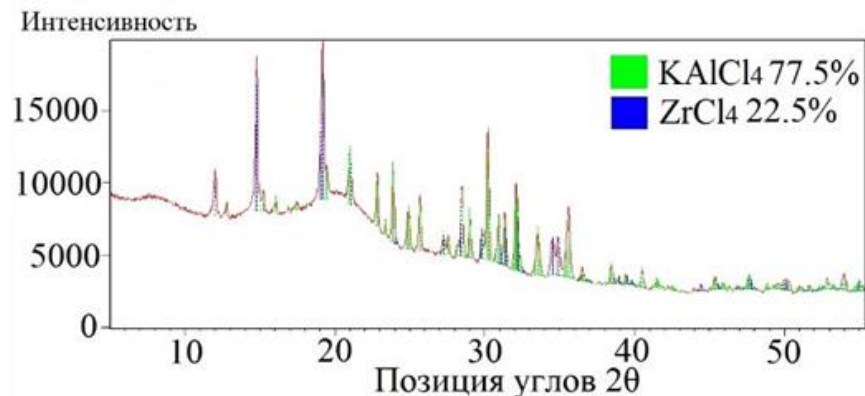


Рисунок 4.2 – Типичная дифрактограмма кристаллизованного расплава с присутствием фаз KAlCl_4 и ZrCl_4

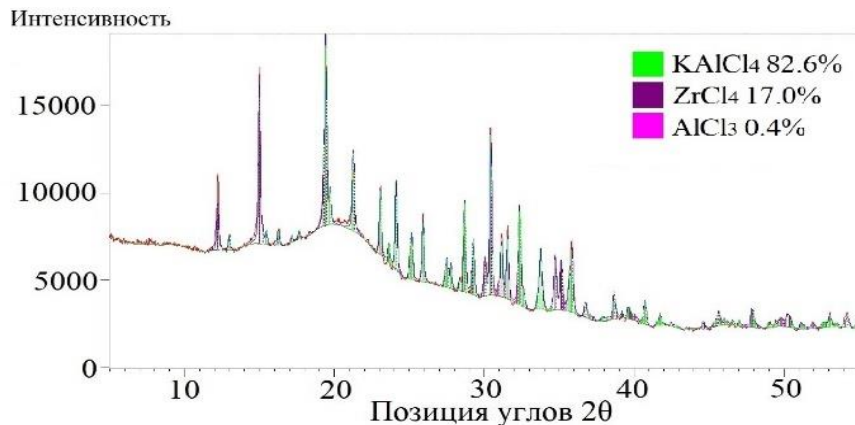


Рисунок 4.3 – Типичная дифрактограмма кристаллизованного расплава с присутствием фаз KAlCl_4 , ZrCl_4 и AlCl_3

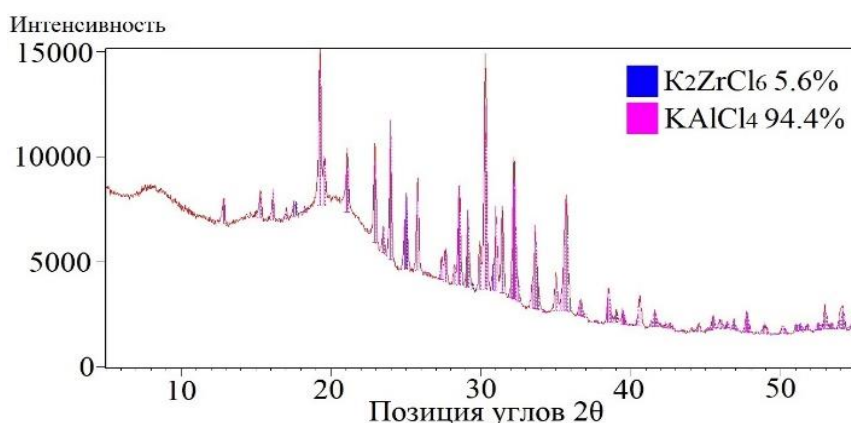


Рисунок 4.4 – Типичная дифрактограмма кристаллизованного расплава с присутствием фаз KAlCl_4 и K_2ZrCl_6

Как можно видеть из рисунков 4.2–4.3, дифрактометрические профили исследуемых проб указывают на наличие в образцах рентгеноаморфной компоненты, присутствие которой, предположительно, обусловлено оксидными и оксихлоридными соединениями Zr и Al.

Во ФГАОУ ВО УрФУ была разработана методика определения содержания кислорода в кристаллизованных расплавах $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$ методом восстановительного плавления в присутствии углерода [32, 125] и проведены измерения его содержания в пробах расплава, отобранного с установки экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 АО ЧМЗ.

В таблице 4.1 приведены результаты исследования проб кристаллизованного расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$ комплексом физико-химических методов:

- определение массовой доли Zr, Al, K, Hf МАЭС с ИСП;
- исследование фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии;
- определение содержания кислорода методом восстановительного плавления в присутствии углерода.

Таблица 4.1 – Результаты исследования проб расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ с установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ

№	Дата отбора	Место отбора (рис. 2.6)	Элементный анализ (МАЭС с ИСП), мас. %				Содержание кристаллических фаз, мас.%				Кислород, мас. %
			Zr	Hf	Al	K	ZrCl ₄	K ₂ ZrCl ₆	AlCl ₃	KAlCl ₄	
1	13.05.2021	УП-4	1,20±0,17	-	13,4±1,9	19±3,6	2,4	1,6	0	94,6	0,6
2	27.05.2021	УП-4	0,29±0,04	-	11,1±1,6	17,4±3,3	0,76	0,0	0,0	99,2	0,6
3	07.06.2021	УП-4	0,36±0,05	-	13,2±1,8	18,4±3,5	1,1	0,6	0	98,3	1,2
4	08.06.2021	УП-4	0,61±0,09	-	13,8±1,9	19±3,6	1,1	0,36	0,8	97,74	0,6
5	21.07.2021	УП-4	0,26±0,04	-	13,3±1,9	18,3±3,5	0,3	0,9	0	96,1	1,2
6	09.08.2021	УП-4	1,60±0,22	-	12,9±1,8	17,1±3,3	0	3,5	0	96,5	0,2
7	16.08.2021	УП-4	0,31±0,04	-	-	-	0	0	0	100	0,1
8	11.11.2021	УП-4	1,70±0,24	-	12,6±1,8	17,5±3,3	0	3,4	0	89,35	0,3
9	01.12.2021	УП-4	1,40±0,20	-	13,2±1,8	18,4±3,5	0	5,6	0	91,74	0,5
10	16.03.2022	УП-4	1,06±0,15	-	12,8±1,8	18,2±3,5	0,7	0	0,4	96,5	0,3
11	24.03.2022	УП-4	1,60±0,22	-	12,9±1,8	18,3±3,5	0	3,4	0	97	0,4
12	23.05.2022	УП-2	2,80±0,39	0,050±0,005	11,9±1,7	17,4±3,3	0	1,5	1,3	95,2	0,0
13	24.05.2022	УП-1	8,00±1,12	0,152±0,014	10,2±1,4	15±2,9	18,6	0	0	81,5	0,4
14	24.05.2022	УП-2	4,40±0,62	0,044±0,004	11,2±1,6	16,6±3,2	2,4	0	1,2	90,7	0,3
15	25.05.2022	УП-2	8,40±1,18	0,057±0,005	10,1±1,4	14,7±2,8	13,9	0	0	80,7	0,0
16	31.05.2022	УП-2	10,40±1,46	0,0002±0,00002	9,6±1,3	13,9±2,6	25,3	0	0	77,1	0,2
17	31.05.2022	УП-3	2,10±0,29	0,0003±0,00003	12,5±1,8	18,6±3,5	0,7	0	0	98,8	0,2
18	31.05.2022	УП-4	0,95±0,13	0,0002±0,00002	12,7±1,8	19±3,6	0	3	0	103,5	0,2
19	10.06.2022	УП-1	9,40±1,32	0,220±0,020	9,4±1,3	13,2±2,5	19,9	3,5	1,2	72,2	1,6
20	10.06.2022	УП-2	8,00±1,12	0,0014±0,0001	10,4±1,5	14,8±2,8	16,4	2,5	0	79,6	0,7
21	10.06.2022	УП-3	3,00±0,42	<0,0001	12,1±1,7	17,2±3,3	0	5,5	1	89,5	0,5
22	10.06.2022	УП-4	1,80±0,25	0,0008±0,00007	12,7±1,8	18,1±3,4	0	5,4	0,8	93,4	0,3
23	23.06.2022	УП-1	8,70±1,22	0,310±0,028	9,8±1,4	13,9±2,6	22	0	0	71,2	1,6

Продолжение таблицы 4.1

№	Дата отбора	Место отбора (рис. 2.6)	Элементный анализ (МАЭС с ИСП), мас. %				Содержание кристаллических фаз, мас.%				Кислород, мас. %
			Zr	Hf	Al	K	ZrCl ₄	K ₂ ZrCl ₆	AlCl ₃	KAlCl ₄	
24	23.06.2022	УП-2	7,20±1,01	0,160±0,014	10,9±1,5	14,8±2,8	9,2	0	1,0	79,6	1,8
25	23.06.2022	УП-3	2,50±0,35	<0,0001	12,3±1,7	17,2±3,3	0	0	0	94,7	0,8
26	23.06.2022	УП-4	1,10±0,15	<0,0001	13±1,8	18,3±3,5	0	2,5	0	95,4	1,3
27	22.07.2022	УП-1	8,60±1,20	0,360±0,032	9,5±1,3	13,3±2,5	20,6	0	0	72,3	1,7
28	22.07.2022	УП-2	7,40±1,04	<0,0001	9,7±1,4	13,8±2,6	18,1	0	0	71,3	1,6
29	22.07.2022	УП-4	0,80±0,11	0,0006±0,00005	13,0±1,8	17,8±3,4	0	0	0	92,7	1,3
30	06.09.2022	УП-1	7,80±1,09	0,160±0,014	10,9±1,5	15,1±2,9	13,6	0	0	81,1	0,7
31	06.09.2022	УП-2	11,00±1,54	0,012±0,001	11,1±1,6	15,4±2,9	26,8	0	0	77	0,9
32	06.09.2022	УП-3	2,90±0,41	0,0001±0,00001	12,6±1,8	17,4±3,3	0	0	0	93,8	0,8
33	06.09.2022	УП-4	1,00±0,14	<0,0001	14,0±2,0	19,3±3,7	0	0	0	95,9	1,3
34	26.10.2022	УП-4	0,98±0,14	<0,0001	13,8±1,9	18,6±3,5	0	2,3	0	97,7	1,0
35	25.07.2023	УП-4	2,60±0,36	0,040±0,004	13,0±1,8	17,4±3,3	0	12,7	0	87,3	2,5
36	12.12.2023	УП-1	5,00±0,70	0,043±0,004	10,7±1,5	15,6±3,0	12,7	0	0	87,3	0,6
37	12.12.2023	УП-2	10,60±1,48	0,0006±0,00005	10,6±1,5	13,5±2,6	28,9	0	0	71,1	0,4
38	12.12.2023	УП-3	2,00±0,28	0,0007±0,00006	11,9±1,7	17,5±3,3	0	1,9	0*	97,0	0,4
39	12.12.2023	УП-4	1,40±0,20	0,0002±0,00002	12,2±1,7	17,7±3,4	0	2,5	0*	95,2	0,5
40	07.01.2024	УП-1	6,70±0,94	0,150±0,014	11,1±1,6	15,5±3,0	8,9	0	1,8	89,5	0,7
41	07.01.2024	УП-2	11,40±1,60	0,0023±0,0002	9,6±1,3	13,3±2,5	28,4	0	0	71,6	0,5
42	07.01.2024	УП-4	1,50±0,21	0,0004±0,00004	12,4±1,7	17,2±3,3	0	5,7	0	94,3	0,6
43	30.01.2024	УП-1	8,20±1,15	0,380±0,034	10,5±1,5	14,9±2,8	21,1	0	0	78,9	0,5
44	30.01.2024	УП-2	13,90±1,95	0,0019±0,0002	9,2±1,3	12,9±2,5	35,7	0	0	67,3	0,7
45	30.01.2024	УП-3	2,30±0,32	0,0006±0,00005	12,7±1,8	17,7±3,4	0	2,8	0	97,2	0,7
46	30.01.2024	УП-4	1,50±0,21	0,0003±0,00003	13,4±1,9	18,6±3,5	0	5,5	0	94,5	0,6
47	26.07.2024	УП-3	2,70±0,38	0,0001±0,00001	12,2±1,7	17,0±3,2	2,8	0	0	97,2	1,3

Продолжение таблицы 4.1

№	Дата отбора	Место отбора (рис. 2.6)	Элементный анализ (МАЭС с ИСП), мас. %				Содержание кристаллических фаз, мас.%				Кислород, мас. %
			Zr	Hf	Al	K	ZrCl ₄	K ₂ ZrCl ₆	AlCl ₃	KAlCl ₄	
48	26.07.2024	УП-4	1,40±0,20	0,0001±0,00001	12,6±1,8	17,6±3,3	0	5,9	0	94,1	1,3
49	14.08.2024	УП-1	7,50±1,05	0,100±0,009	10,1±1,4	14,0±2,7	14,5	0	0	85,5	1,0
50	14.08.2024	УП-3	3,00±0,42	0,0001±0,00001	11,6±1,6	16,1±3,1	2,0	0	0	98,0	0,9
51	14.08.2024	УП-4	1,60±0,22	<0,0001	12,2±1,7	17,0±3,2	0	6,6	0	93,4	1,2
52	11.09.2024	УП-1	9,30±1,30	0,225±0,020	10,0±1,4	13,4±2,6	23,7	0	0	76,3	2,2
53	11.09.2024	УП-3	1,30±0,18	0,0003±0,00003	12,8±1,8	17,2±3,3	0	3,6	0	96,4	1,9
54	11.09.2024	УП-4	0,80±0,11	<0,0001	13,0±1,8	17,5±3,3	0	3,2	0	26,8	2,1
55	25.09.2024	УП-1	6,10±0,85	0,069±0,006	11,6±1,6	14,8±2,8	15,8	0	0	84,2	1,1
56	03.03.2025	УП-1	6,20±0,87	0,180±0,016	11,0±1,5	16,4±3,1	9,3	0	0	90,7	1,7
57	03.03.2025	УП-3	3,10±0,43	0,0001±0,00001	12,6±1,8	18,9±3,6	0	0	0	100	1,2
58	03.03.2025	УП-4	1,40±0,20	<0,0001	13,2±1,8	19,9±3,8	0	2,9	0	97,1	1,5
* Обнаружена фаза AlCl ₃ ·6H ₂ O											

Из таблицы 4.1 следует, что содержание Zr, Hf и, как следствие, Al и K в расплаве изменяются в зависимости от места отбора пробы, что обусловлено протекающими в установке технологическими процессами.

В пробах кристаллизованных расплавов, на фоне основной фазы $KAlCl_4$, идентифицированы фазы $ZrCl_4$ и $AlCl_3$ или K_2ZrCl_6 , в зависимости от избытка или недостатка $AlCl_3$ по отношению к KCl .

На рисунке 4.5 показана зависимость содержания Zr в кристаллических цирконийсодержащих фазах $ZrCl_4$ и K_2ZrCl_6 , рассчитанного по данным рентгеновской дифрактометрии, от общего содержания Zr, определенного МАЭС с ИСП.

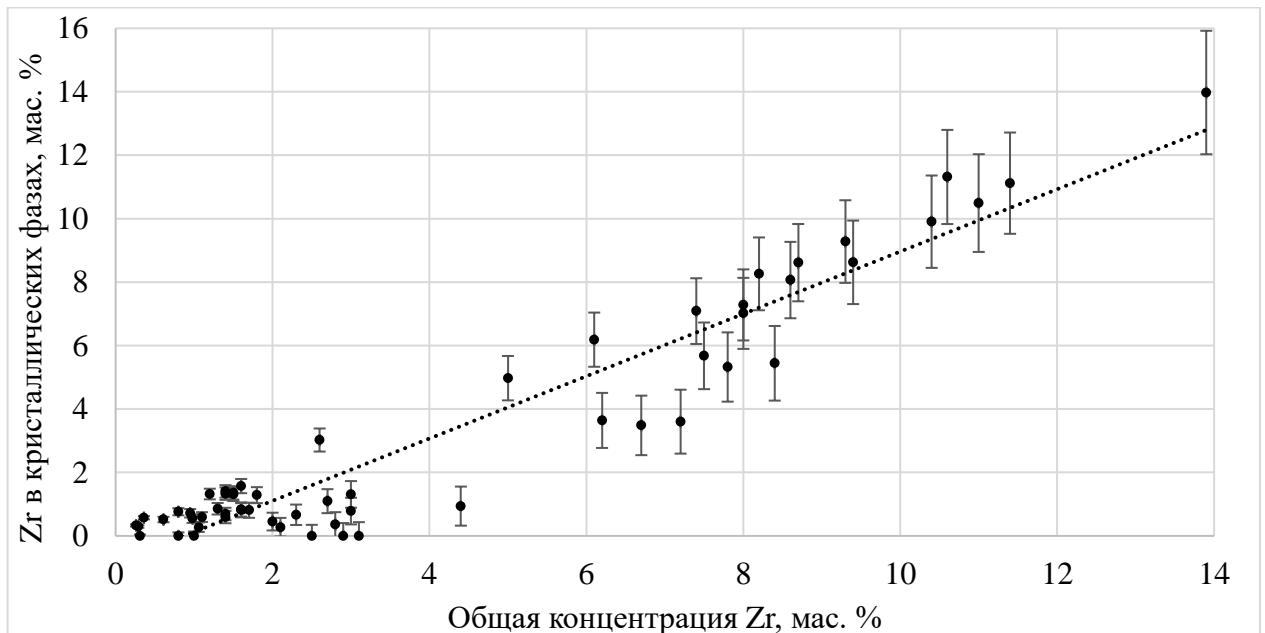


Рисунок 4.5 – Зависимость содержания Zr в кристаллических фазах $ZrCl_4$ и K_2ZrCl_6 от его общего содержания, определенного МАЭС с ИСП

Из рисунка 4.5 следует, что общее содержание Zr в исследуемых пробах коррелирует с содержанием кристаллических фаз $ZrCl_4$ и K_2ZrCl_6 . Коэффициент детерминации R^2 составляет 0,91, что указывает на сильную связь между параметрами [132]. При этом общее содержание Zr в среднем на 0,9 мас. % выше, чем его содержание в кристаллических фазах, что указывает на нахождение части Zr в рентгеноаморфной форме.

Фазовый состав проб расплава после десорбционной колонны установки экс-

трактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ (точка пробоотбора УП-4), качественно отличается от состава проб, отобранных из других точек пробоотбора. В указанных пробах, как правило, отсутствует фаза $ZrCl_4$, что указывает на эффективность процесса десорбции $ZrCl_4$ в десорбционной колонне, и, в ряде случаев, обнаруживается фаза K_2ZrCl_6 . Наличие последней является признаком недостатка $AlCl_3$ по отношению к KCl ($AlCl_3/KCl < 1$).

На рисунке 4.6 показана зависимость содержания Zr в кристаллической фазе K_2ZrCl_6 от общего содержания Zr , определенного МАЭС с ИСП, в расплаве после десорбционной колонны (точка пробоотбора УП-4).

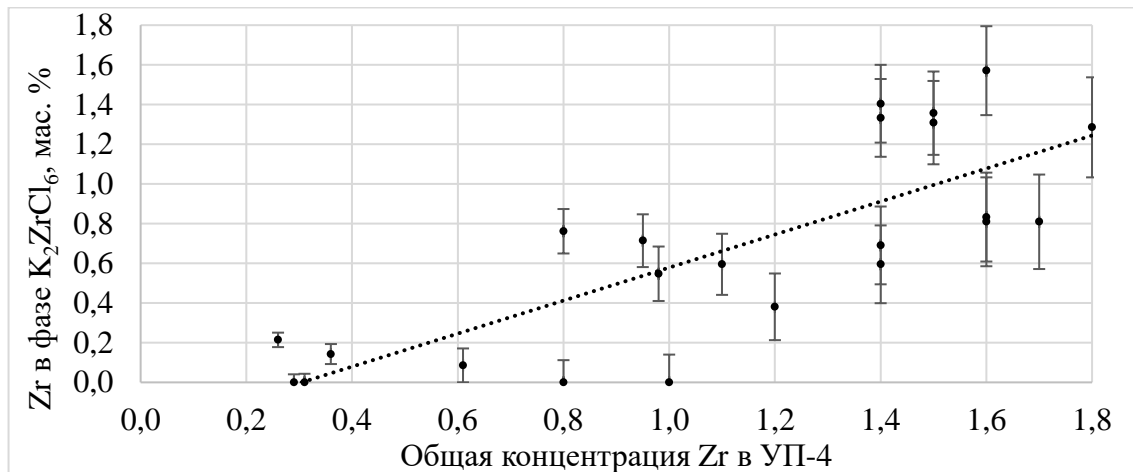


Рисунок 4.6 – Зависимость концентрации Zr в кристаллической фазе K_2ZrCl_6 от общей концентрации Zr в расплаве из УП-4

Из рисунка 4.6 следует, что содержание фазы K_2ZrCl_6 коррелирует с общим содержанием Zr , определенным МАЭС с ИСП. Коэффициент детерминации составляет 0,63, что указывает на сильную связь между параметрами [132]. При этом общее содержание Zr в среднем на 0,3 мас. % выше, чем его содержание в фазе K_2ZrCl_6 , что связано с нахождением части Zr в рентгеноаморфной форме.

Выявленная корреляция позволяет косвенным образом судить о мольном соотношении $AlCl_3/KCl$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$, исходя из остаточного содержания Zr в расплаве после десорбции (точка пробоотбора УП-4). При повышении концентрации Zr в расплаве после десорбции выше 1,0 мас. % (при неизменных технологических параметрах процесса) можно предполагать

недостаток AlCl_3 по отношению к KCl ($\text{AlCl}_3/\text{KCl} < 1$) в расплаве, циркулирующем в установке.

Определение содержания кислорода в кристаллизованных расплавах

Как следует из таблицы 4.1 (стр. 116–118), содержание кислорода в пробах расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$, отобранных из установки экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 АО ЧМЗ, изменяется в диапазоне от 0,0 мас. % до 2,5 мас. % (среднее 0,9 мас. %). При этом в кристаллизованных расплавах кристаллические фазы Al_2O_3 и ZrO_2 не идентифицированы. На дифрактограммах наблюдается аморфное гало в малых углах дифракции, что указывает на присутствие в исследуемых пробах рентгеноаморфной составляющей, в состав которой могут входить AlOCl и ZrOCl_2 .

Известно [22], что растворимость AlOCl в расплаве $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ при температуре 350 °С существенная и составляет 1,7 мас. %, а с ростом температуры снижается.

Соединения AlOCl и ZrOCl_2 термически нестойки, при нагревании разлагаются по уравнениям [22, 116]:



Оксиды Al_2O_3 и ZrO_2 в расплаве $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4$ практически не растворимы.

Результаты термодинамического моделирования, проведенного ФГАОУ ВО УрФУ, показали, что AlOCl устойчив при температуре ниже 430 °С, а ZrOCl_2 – ниже 390 °С.

Основываясь на вышеописанных свойствах оксихлоридов циркония и гафния, для определения формы кислородсодержащих соединений, присутствующих в расплаве $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$, была проведена специальная серия экспериментов. В ходе исследования образцы кристаллизованного расплава помещались в кварцевую ячейку, расплавлялись в шахтной печи и выдерживались в течение 1 часа при температуре 600 °С, 700 °С или 800 °С, после чего производился отбор проб жидкой фазы для определения содержания кислорода. При температуре выше

600 °С отмечалось образование осадка, пробы расплава отбирались от осветленной части.

На рисунке 4.7 показана зависимость содержания кислорода в пробах расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ от продолжительности нагрева.

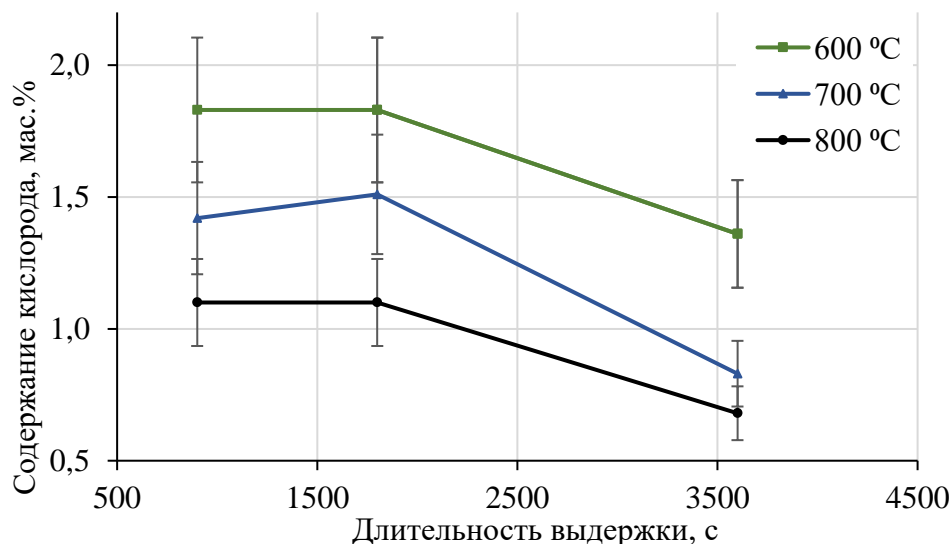


Рисунок 4.7 – Зависимость содержания кислорода в пробах кристаллизованного расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ от времени выдержки при различных температурах

Представленные на рисунке 4.7 данные демонстрируют снижение концентрации кислорода в расплаве при его нагревании, что подтверждает переход кислородсодержащих соединений Al и Zr в нерастворимую форму при нагревании выше 600 °С. В пробах осадка, которые были отобраны с донной части ячейки после нагрева, обнаружены кристаллические фазы A_2O_3 и ZrO_2 .

Полученные результаты подтверждают протекание реакций (4.1), (4.2) и наличие в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ растворимых соединений $AlOCl$ и $ZrOCl_2$.

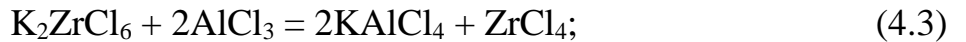
На основании полученных результатов предложен способ очистки расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ от кислорода, основанный на выдержке расплава при температуре выше 600 °С и последующем удалении образовавшейся твердой фазы A_2O_3 и ZrO_2 [135].

Разработка способа контроля состава расплава

В связи с отсутствием возможности оперативно проводить в АО ЧМЗ рентгенофазовый анализ кристаллизованных расплавов, разработан альтернативный способ оценки состава расплава, основанный на разнице физико-химических свойств его компонентов. Методика проведения оценки подробно описана в разделе 2.3 (стр. 68). Ее суть заключается в следующем:

- на первом этапе из пробы исследуемого расплава потоком аргона отгоняется $ZrCl_4$ (время 30 мин., температура 550 °С). Оставшийся в расплаве Zr находится в форме K_2ZrCl_6 или в оксидных формах ($ZrOCl$, ZrO_2);

- на втором этапе в пробу вводится $AlCl_3$, который взаимодействует с гексахлорцирконатом калия, в результате чего Zr переходит в $ZrCl_4$ по реакции:



- на третьем этапе образовавшийся $ZrCl_4$ повторно отгоняется аргоном. Оставшийся Zr находится в кислородсодержащих формах.

Для проверки предложенного способа на всех этапах исследования расплава по вышеописанной методике отобраны дополнительные пробы для исследования методом рентгеновской дифрактометрии и определения содержания кислорода. Результаты представлены в таблице 4.2.

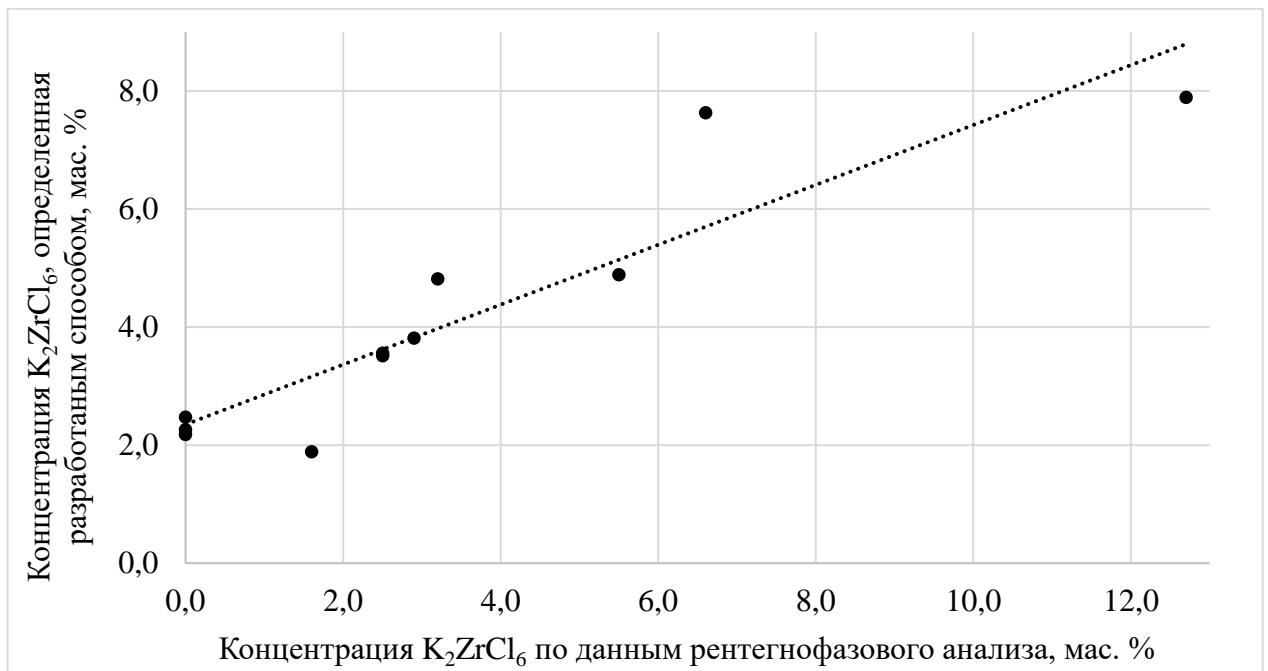
Таблица 4.2 - Результаты исследования проб расплава, полученных по способу определения остаточного содержания Zr в расплаве после отгонки

Этап испытаний	Концентрация элементов, мас. %			Al/K	Концентрация кристаллических фаз, мас. %			Концентрация кислорода, мас. %
	Zr	Al	K		KAlCl ₄	ZrCl ₄	K ₂ ZrCl ₆	
Исходный расплав	1,8	13,2	19,0	1,01	95,2	0	4,8	0,26
После растворения $ZrCl_4$	6,3	11,6	16,4	1,03	94,3	4,8	0,9	0,36
После отгонки 30 мин., 550 °С	1,0	13,2	19,0	1,01	95,1	0	4,9	0,38
После добавления $AlCl_3$ и отгонки 30 мин., 550 °С	0,39	13,2	18,1	1,06	95,1	0	4,9	0,51
После добавления второй навески $AlCl_3$ и отгонки 30 мин., 550 °С	0,34	14,1	19,2	1,06	100	0	0	0,42

Представленные в таблице 4.2 результаты подтверждают наличие фазы K_2ZrCl_6 в исходном расплаве и после отгонки, а также отсутствие данной фазы после введения $AlCl_3$ и последующей отгонки летучих соединений. Повторное введение $AlCl_3$ практически не привело к снижению концентрации Zr.

Рост концентрации кислорода в пробах объясняется протеканием процесса гидролиза образца в процессе испытаний и пробоотбора.

В процессе эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ ряд проб расплава был параллельно исследован вышеописанным способом и методом рентгенофазового анализа. На рисунке 4.8 приведена корреляция между концентрацией K_2ZrCl_6 , определенной разработанным способом, и концентрацией кристаллической фазы K_2ZrCl_6 , определенной методом рентгенофазового анализа.



Рисунке 4.8 – Корреляция между концентрацией K_2ZrCl_6 , определенной разработанным способом, и концентрацией кристаллической фазы K_2ZrCl_6

Рисунок 4.8 демонстрирует сильную корреляцию (коэффициент детерминации 0,84) [132] между концентрацией K_2ZrCl_6 , определенной двумя методами.

Полученные результаты показывают, что предложенный способ анализа расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ позволяет оценить:

- содержание в расплаве K_2ZrCl_6 и кислородсодержащих соединений Zr;
- мольное соотношение $AlCl_3/KCl$.

Алгоритм расчета следующий:

- рассчитывается массовая концентрация K_2ZrCl_6 по формуле:

$$C_{K_2ZrCl_6} = \frac{(C_{Zr1} - C_{Zr2})}{0,239}, \quad (4.4)$$

где C_{Zr1} – концентрация Zr после десорбции из исходного расплава, мас. %;

C_{Zr2} – концентрация Zr после добавления $AlCl_3$ и последующей десорбции, мас. %;

0,239 – массовая доля Zr в K_2ZrCl_6 ;

- по уравнению реакции (4.3) (стр. 123), рассчитывается количество $AlCl_3$, израсходованного на взаимодействие с K_2ZrCl_6 , по формуле:

$$n_{AlCl_3} = \frac{2 \cdot C_{K_2ZrCl_6}}{382,14}, \quad (4.5)$$

где 2 – стехиометрический коэффициент перед $AlCl_3$ в уравнении (4.3);

$C_{K_2ZrCl_6}$ – массовая доля K_2ZrCl_6 , рассчитанная по формуле (4.4);

382,14 – молекулярная масса K_2ZrCl_6 , г/моль;

- рассчитывается мольное соотношение $AlCl_3/KCl$ по формуле:

$$\frac{AlCl_3}{KCl} = \frac{0,0048 - n_{AlCl_3}}{0,0048}, \quad (4.6)$$

где 0,0048 – количество $AlCl_3$ и KCl в чистом $KAlCl_4$, моль/г;

n_{AlCl_3} – количество $AlCl_3$, израсходованного на взаимодействие с K_2ZrCl_6 , моль/г, рассчитанное по формуле (4.5).

На рисунке 4.9 приведено сравнение результатов расчета мольного соотношения $AlCl_3/KCl$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ тремя методами:

- по концентрациям Al и K, определенным МАЭС с ИСП;
- по содержанию кристаллических фаз по формуле:

$$\frac{AlCl_3}{KCl} = \frac{C_{KAlCl_4} + C_{AlCl_3}}{C_{KAlCl_4} + C_{K_2ZrCl_6} + C_{KCl}}, \quad (4.7)$$

где C_{KAlCl_4} , C_{AlCl_3} , $C_{K_2ZrCl_6}$, C_{KCl} – массовые доли соответствующих кристаллических фаз в кристаллизованном расплаве;

- по разработанному способу, формулы (4.4)–(4.6).

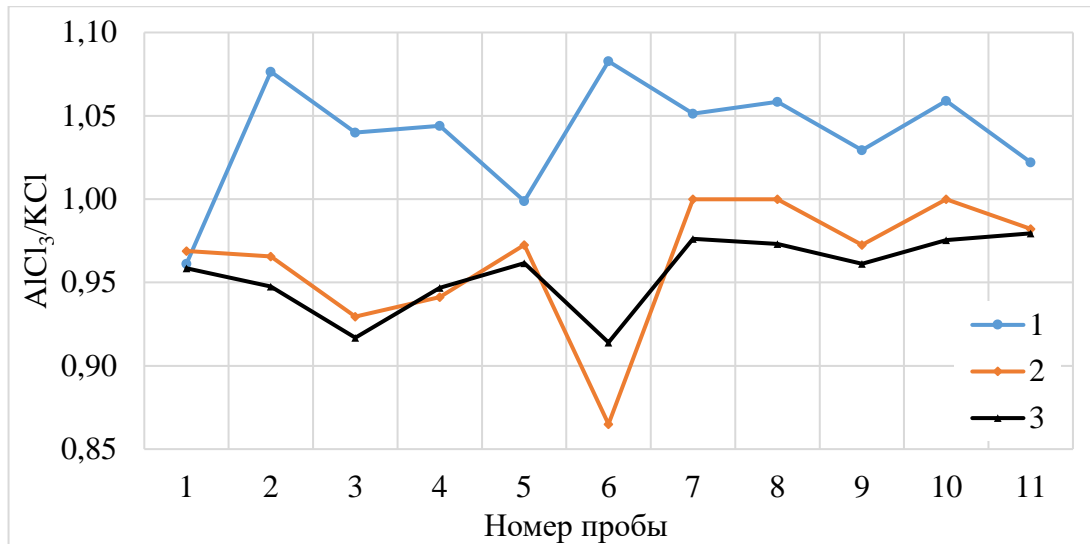


Рисунок 4.9 – Результаты расчета мольного соотношения AlCl_3/KCl в расплаве $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$:
 1 – по концентрациям Al и K;
 2 – по содержанию кристаллических фаз;
 3 – по разработанному способу

Из рисунка 4.9 можно видеть, что мольное соотношение AlCl_3/KCl , рассчитанное по концентрациям Al и K в расплаве, не соответствует результатам расчета другими способами, что связано с описанным выше влиянием наличия Al в оксидных формах.

На рисунке 4.10 показана корреляция между результатами расчета мольного соотношения AlCl_3/KCl по содержанию кристаллических фаз и по разработанному способу.

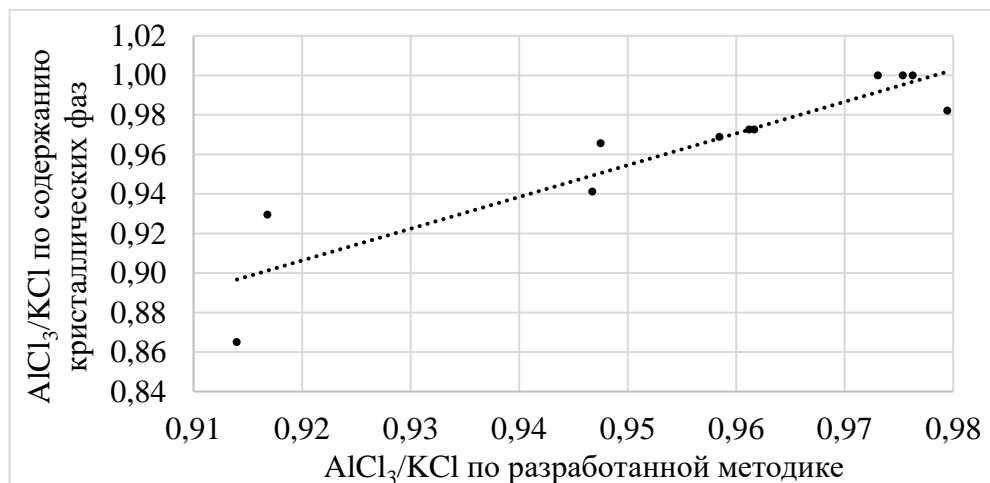


Рисунок 4.10 – Корреляция между результатами расчета мольного соотношения AlCl_3/KCl по содержанию кристаллических фаз и по разработанному способу

Рисунок 4.10 указывает на высокую степень корреляции между результатами, полученными по двум методикам (коэффициент детерминации 0,84).

Полученные данные подтверждают возможность использования разработанного способа исследования остаточного содержания Zr в расплаве после отгонки летучих компонентов для контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ в процессе эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

На основании анализа эффективности разделения $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ на установке экстрактивной ректификации АО ЧМЗ, разработаны критерии пригодности расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ для эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ:

- содержание Zr в расплаве после десорбции (УП-4) меньше 1 мас. %;
- концентрация фазы K_2ZrCl_6 в кристаллизованных расплавах по данным рентгенофазового анализа не более 2,5 мас. %;
- мольное соотношение $AlCl_3/KCl$, определенное разработанным способом исследования остаточного содержания Zr в расплаве после отгонки летучих компонентов (формулы (4.4)–(4.6)), больше 0,96.

Основные результаты представлены в статьях [126, 136].

Выводы по главе 4

1. Проектное решение по контролю состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ на основании общей концентрации Al и K показало свою неэффективность, что связано с накоплением в расплаве оксидных форм Al.

2. Кристаллизованные расплавы $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ изучены методом рентгеновской дифрактометрии. Установлено наличие кристаллических фаз $KAlCl_4$, $ZrCl_4$, K_2ZrCl_6 и $AlCl_3$, а также присутствие рентгеноаморфной составляющей.

3. Установлено, что общее содержание Zr в пробах расплавы $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ коррелирует с содержанием кристаллических цирконийсодержащих

фаз $ZrCl_4$ и K_2ZrCl_6 . При этом в рентгеноаморфной форме находится в среднем 0,9 мас. % циркония.

4. Изучено содержание кислорода в пробах расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$, отобранных из установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ, показано, что оно составляет от 0,0 до 2,5 мас. % (среднее 0,9 мас. %).

5. Подтверждено, что в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ кислород находится в форме растворимых соединений $AlOCl$ и $ZrOCl_2$, которые при нагревании выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ переходят в нерастворимые Al_2O_3 и ZrO_2 .

6. Разработан способ очистки расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ от кислорода, основанный на выдержке расплава при температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим удалением образовавшейся твердой фазы Al_2O_3 и ZrO_2 .

7. Разработан способ оценки состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$, основанный на определении остаточного содержания циркония в расплаве после отгонки из расплава $ZrCl_4$ и $HfCl_4$. Подтверждена возможность использования предложенного способа для контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ в процессе эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ.

8. Разработаны критерии пригодности расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ для эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ:

- содержание Zr в расплаве после десорбции (УП-4) не более 1,0 мас. %;
- концентрация фазы K_2ZrCl_6 в кристаллизованных расплавах по данным рентгенофазового анализа не более 2,5 мас. %;
- мольное соотношение $AlCl_3/KCl$, рассчитанное способом исследования остаточного содержания Zr в расплаве после отгонки летучих компонентов, больше 0,96.

Заключение

Результаты, полученные в данной работе, позволили решить важную научно-техническую задачу создания производства тетрахлорида циркония, очищенного от гафния до уровня $\text{Hf/Zr} < 100 \text{ ppm}$, для нужд атомной промышленности РФ.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. На основании анализа литературы определен перечень данных, необходимых для разработки промышленной установки экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 в расплаве KCl-AlCl_3 . Установлено, что в литературе не описаны вопросы конструирования, расчета и эксплуатации дефлегматора колонны экстрактивной ректификации для процессов, в которых разделяемые вещества не образуют жидкой фазы (как ZrCl_4 и HfCl_4), а также практически отсутствует информация о процессе извлечения ZrCl_4 из расплава $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4$ после колонны экстрактивной ректификации.

2. Определены и экспериментально подтверждены параметры процесса абсорбции паров ZrCl_4 расплавом $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4$ в дефлегматоре ректификационной колонны:

- концентрация ZrCl_4 в расплаве $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$ после дефлегматора ректификационной колонны не ниже 15,4 %;
- коэффициент насыщения 97,2 %;
- температура в дефлегматоре ректификационной колонны 330,0–340,0 °С;
- давление на нижней тарелке дефлегматоре ректификационной колонны не ниже 120 кПа.

3. Определены условия устойчивой работы дефлегматора колонны экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 : отношение расхода паров ZrCl_4 и HfCl_4 к расходу разделяющего агента должно быть больше разницы относительных концентраций ZrCl_4 и HfCl_4 в расплаве на выходе и входе в дефлегматор.

4. Определены и экспериментально подтверждены параметры процесса десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и регенерации расплава $KCl-AlCl_3$ после колонны экстрактивной ректификации:

- остаточная концентрация $ZrCl_4$ в расплаве после десорбции менее 1,0 мас. %;
- температура десорбции не менее 450 °С;
- удельный расход десорбента 30 nm^3/m^3 ;
- мольное соотношение Al/K в расплаве более 1,0.

5. Разработан способ оценки состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$, основанный на определении остаточного содержания циркония в расплаве после отгонки из расплава $ZrCl_4$ и $HfCl_4$. Подтверждена возможность использования предложенного метода для контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ в процессе эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ

6. Разработаны критерии пригодности расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ для эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ:

- концентрация Zr в расплаве после десорбции не более 1,0 мас. %;
- концентрация фазы K_2ZrCl_6 в кристаллизованных расплавах не более 2,5 мас. %;
- мольное соотношение $AlCl_3/KCl$, рассчитанное способом исследования остаточного содержания Zr в расплаве после отгонки летучих компонентов, больше 0,96.

7. Разработан способ очистки расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ от кислорода, основанный на выдержке расплава при температуре выше 600 °С с последующим удалении образовавшейся твердой фазы A_2O_3 и ZrO_2 .

8. На основании полученных результатов разработан технический проект установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$, дефлегматор колонны экстрактивной ректификации и десорбционная колонна, установлены параметры технологического процесса. Полученные в работе результаты внедрены в производство циркониевой губки АО ЧМЗ, акт о внедрении представлен в приложении А.

9. Установка экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ введена в эксплуатацию, получаемый на установке тетрахлорид циркония, очищенный от гафния, соответствует установленным техническим требованиям и используется для производства циркониевой губки для ядерного применения. Полученная циркониевая губка соответствует российским [137] и международным требованиям [59]. По состоянию на февраль 2026 г. произведено более 700 тонн губки.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследований заключаются в детализации данных о параметрах технологического процесса экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ на промышленной установке АО ЧМЗ в целях повышения технико-экономических показателей производства циркониевой губки. Отдельный интерес представляет детальное изучение влияния состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ на парожидкостное равновесие в системе и, соответственно, эффективность процесса ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

Список сокращений и условных обозначений

LOCA – Loss-of-coolant Accident, авария с потерей теплоносителя.

ppm – parts per million, миллионная доля.

АО – акционерное общество.

АЭС – атомная электростанция.

ВЕР – высота единицы переноса.

ВНИИХТ – Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии.

ИВТЭ УрО РАН – институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

МАЭС с ИСП – метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

МИБК (MIBC) – метилизобутилкетон.

МНК – метод наименьших квадратов.

НСП – неисключаемая систематическая погрешность.

ПЦЭ – порошок циркония электролитический.

РИТМ – Российский институт титана и магния.

СКО – среднее квадратическое отклонение.

ТБФ (ТВР) – трибутилфосфат.

Твэл – тепловыделяющий элемент.

ФГАОУ ВО УрФУ – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

ЧМЗ – Чепецкий механический завод.

ЧЕР – число единиц переноса.

ЦЗЛ – центральная заводская лаборатория.

ЯТ – ядерное топливо.

Словарь терминов

«breakaway» окисление: Ускоренное окисление оболочек ТВЭЛ в условиях высокотемпературной проектной аварии LOCA, сопровождающееся образованием растрескивающихся, осыпающихся оксидных пленок и снижением пластичности оболочек.

единица переноса: Элемент массообменного аппарата, в котором изменение концентрации в одной из фаз равно средней движущей силе в пределах данного элемента. Соответственно, для каждого массообменного процесса определяется число единиц переноса (ЧЕП), необходимое для достижения требуемого изменения концентраций переносимого между фазами компонента.

единичная K-линия (кривая единораспределения): кривая на тройной диаграмме, которая отражают геометрическое место точек, в которых коэффициент распределения равен 1.

единичная α -линия (кривая единолетучести): кривая на тройной диаграмме, которая отражает геометрическое место точек, в которых коэффициент относительной летучести двух компонентов равен 1.

коэффициент относительной летучести (α): Отношение коэффициентов распределения для пары компонентов в смеси.

коэффициент распределения (K): Равновесное отношение мольных долей компонента в паровой и жидкой фазе.

линия дистилляции (residue curve): Линия на тройной диаграмме, описывающая изменение состава кубового остатка в процессе равновесной открытой дистилляции.

нода: Отрезок, соединяющий равновесные фазы многокомпонентной смеси.

область K-упорядоченности (область порядка летучести): Область, концентрационного симплекса, в которой порядок убывания коэффициентов распределения (и, соответственно, летучести компонентов) остается неизменным. Эти области отделены друг от друга единичными α -линиями.

паровое число: Отношение расхода пара в колонне к расходу отводимого кубового остатка.

поле первичной кристаллизации: Область диаграммы плавления, которая соответствует первичному выделению определенной фазы при кристаллизации расплава. Поля первичной кристаллизации отделены друг от друга пограничными кривыми.

рабочая линия: Линия, определяющая связь между составом паровой и жидкой фазы в любом сечении колонны, рассчитанная на основании материального баланса.

разделяющий агент (растворитель, экстрактивный агент, entrainer): Дополнительный жидкий компонент, добавляемый к разделяемой смеси при проведении процесса экстрактивной ректификации.

теоретическая тарелка (ступень): Тарелка (ступень) колонного аппарата, на которой достигаются равновесные концентрации уходящих фаз.

флегмовое число: Отношение расхода жидкости, стекающей с любой тарелки в концентрационной секции колонны, к расходу отводимого дистиллята.

число единиц переноса (ЧЕП): Отношение изменения рабочих концентраций в массообменном аппарате к средней движущей силе.

Список литературы

1. Power reactor information systems [Электронный ресурс] / IAEA. 2025. URL: <https://pris.iaea.org/PRIS/home.aspx> (дата обращения: 12.11.2025).
2. Coleman C.E. The metallurgy of zirconium. Vol. 1. / C.E.Coleman. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 2022. – P. 466. ISBN 978-92-0-109321-9.
3. Займовский А.С. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике / А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 253 с.
4. ASTM B350/B350M-11. Standard specification for zirconium and zirconium alloy ingots for nuclear application. 2016. – P. 4.
5. Nielsen R.H. Zirconium and zirconium compounds / R.H. Nielsen, J.H. Schlewitz, H. Nielsen. // Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Vol. 26, 2013. P. – 621-664.
6. Xu L. Production of nuclear grade zirconium: A review / L. Xu, Y. Xiao, A. van Sandwijk, Q. Xu, Y. Yang // Journal of nuclear materials. 466 – 2015. – P. 21-28.
7. Зеликман А. Н. Metallurgy редких металлов / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов. – М.: Metallurgy, 1991. – 432 с.
8. Bibilashvili Yu.K. Thermomechanical properties of zirconium-based alloys oxidized claddings in LOCA simulating conditions», fuel behaviour under transient and LOCA conditions / Yu.K. Bibilashvili, N.B. Sokolov, L.N. Andreeva-Andrievskaya, V.Yu. Tonkov, A.V. Salatov, A.M. Morozov, V.P. Smirnov // Proceedings of a technical committee meeting held in Halden, Norway, 10–14 September 2001: IAEA-TECDOC-1320, 2001. – P. 186-208.
9. Hozer Z. Ductile-to-brittle transition of oxidised Zircaloy-4 and E110 claddings / Z. Hozer, C. Gyori, L. Matus, M. Horvath // Journal of nuclear materials. Vol. 373. – 2008. – P. 415-423.
10. Yan Y. High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110 / Y.Yan, Burtseva T.A., Billone M.C. // Journal of nuclear materials. Vol. 393. – 2009. – P. 433-448.

11. Luc Moulin. New process for zirconium and hafnium separation / Moulin L, Thouvenin P., Brun P. // Zirconium in the nuclear industry: Sixth International Symposium, ASTM STP S24, D. G. Franklin and R. B. Adamson, Eds., American society for testing and materials, 1984. – P. 37-44.
12. Pat. 73 40395 Republique Francaise. Procédé de separation des tetrachlorures de zirconium et de hafnium de leurs melanges / Paul Besson, Jean Guerin, Pierre Brun, Michel Bakes. 1975.
13. Pat. 4,021,531US USA. Process for the separating of zirconium and hafnium tetrachlorides from mixtures thereof / Paul Besson, Jean Guerin, Pierre Brun, Michel Bakes. 1977.
14. Пат. 656496 СССР. Способ разделения тетрахлоридов циркония и гафния / Бессон П., Герен Ж., Брюн П., Баке М. Заявитель иностранная фирма «Южин-Асьер» (Франция). Заявл. 13.10.74; опубл. 05.04.79. Бюл. №13.
15. Sathiyamoorthy D. Pyrochemical separation of zirconium and hafnium tetrachlorides using fused salt extractive distillation process / D. Sathiyamoorthy, S.M. Shetty, D.K. Bose, C.K. Gupta // High temperature materials and processes. Vol. 18, №4. – 1999. – P. 213-226.
16. Tangri R.P. Vapor pressure of $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ over melt systems $KCl-AlCl_3$ (1:1,04 mol) + $ZrCl_4$ and $KCl+AlCl_3$ (1:1,04 mol) + $HfCl_4$ / R.P. Tangri, D.K. Bose, C.K. Gupta // Journal of Chemical & Engineering Data, №40. – 1995. P.– 823-827.
17. Металлургия циркония и гафния / Н.В. Барышников, В.Э. Гегер, Н.Д. Денисова и др.; Под ред. Л.Г. Нехамкина. – М.: Metallurgy, 1979. - 208 с.
18. Химия и технология редких и рассеянных элементов: Учеб. пособие для студентов хим.-технол. спец. вузов. В 3 т. Т.2 / Под ред. чл.-кор. АН СССР К.А. Большакова. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1976. – 360 с.
19. Салюлев А.Б. Спектры комбинационного рассеяния, расплавленного и парообразного тетрахлорида циркония / А.Б. Салюлев, И.Д. Корнякова // Расплавы, №2. – 1994. С.– 60-64.
20. Borjas Nevarez, Rosendo. Zirconium tetrachloride, fundamental chemistry and nuclear fuel cycle. Dissertations PhD. – Las Vegas. 2019. P.– 123.

21. Schäfer Harald. Die stabilität gasformiger dimerer chloridmolekeln / H. Schafer and M. Binnewies // Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie, 410(3). – 1974. P. – 251-268.
22. Ивановский Л.Е. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов / Л.Е. Ивановский, В.А. Хохлов, Г.Ф. Казанцев.–М.: Наука, 1993.– 251 с.
23. Delpech Sylvie. Molten salts for nuclear applications / Molten salts chemistry. From lab to applications. Universite Paris Sud, Paris, France, 2013. – P. 497-520.
24. Коршунов Б.Г. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Справочник / Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов, Д.В. Дробот. – Л: Химия, 1972. – 384 с.
25. Kipouros G. J. Equilibrium decomposition pressures of the compounds K_2ZrCl_6 and K_2HfCl_6 / G.J. Kipouros, S.N. Flengas // Can. J. Chem., Vol.56. – 1978. P. – 1549-1554.
26. Салюлев А.Б. Исследование продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с хлоридами щелочных металлов и с пентахлоридом фосфора методом спектроскопии КР / А.Б. Салюлев, И.Д. Закирьянова, Э.Г. Вовкотруб // Расплавы, №5. – 2012. С. – 53-61.
27. Морозов И.С. Термическое и тезиметрическое изучение системы $HfCl_4$ – $AlCl_3$ – KCl / И.С. Морозов, В.А. Тверсков, Г.И. Куропатова // Ж. неорг. химии, №9. – 1964.
28. Морозов И.С. Термическое и тензиметрическое изучение систем $ZrCl_4$ - $AlCl_3$ - KCl и $ZrCl_4$ - $FeCl_3$ - KCl / И.С. Морозов, Л. Цегледи // Ж. неорг. химии, №6. – 1961. С. – 2766-2775.
29. Niselson L.A. Solid-liquid and liquid-vapor equilibria in the $Zr(Hf)Cl_4$ - $KAlCl_4$ systems: A basis for the extractive distillation separation of zirconium and hafnium tetrachlorides / L.A. Niselson, E.A. Egorov, O.A. Arzhatkina, V.D. Fedorov // J. Chem. Eng. Data, №54 (30). – 2009. P. – 726-729.
30. Terzi M. Vapor pressure in molten $(Zr, Hf)Cl_4$ - $KAlCl_4$ systems / M.Terzi, M. Constantinescu // Rev. Roum. De Chimie, № 39(7). – 1994. P. – 737-749.
31. Карпов В.В. Электрохимическое поведение и коррозионная активность

хлоралюминатных цирконийсодержащих расплавов : дис. канд. хим. наук : 2.6.8, 2.6.9 / Карпов Вячеслав Викторович. – Екатеринбург, 2022. – 162 с.

32. Ivshina A.A. Combined technique for estimating the physicochemical properties of zirconium-containing chloroaluminate melts / A.A. Ivshina, I.B. Polovov, A.V. Abramov, A.V. Chukin, D.A. Danilov, D.G. Lisienko, O.V. Denisova, O.I. Rebrin, A.V. Panfilov, A.V. Korobkov, K.V. Skiba // *Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2024, N. 4. – 2024. P. – 985-989.

33. Ившина А.А. Оптимизация условий проведения рентгенофазового анализа для качественного и количественного определения состава гигроскопичных кристаллических солей / А. А. Ившина, А. В. Чукин, О. В. Денисова, И. Б. Половов, О. И. Ребрин // *Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022 : тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина*. Екатеринбург: УрФУ, 2022. – С. 718-719.

34. Karpov V.V. Indirect methods of determination of K:Al mole ratio in molten chloroaluminates / V.V. Karpov, I.B. Polovov, D.V. Kudryashova, D.G. Lisienko, V.A. Volkovich, A.V. Chukin, O.I. Rebrin // *The electrochemical society*, 64 (4). – 2014. P. – 461-472.

35. Неорганическая химия : учебник : в 3 т. Т.3 / под ред. Ю. Д. Третьякова. - 2-е изд., испр. – М.: Академия, 2008. – 352 с.

36. Ларичкин Ф. Д. Цирконий: ресурсы, рынки, перспективы / Ф.Д. Ларичкин, А.Г. Воробьев, В.Д. Новосельцева, Г.И. Попова // *Цветные металлы*, № 11. – 2013. С. – 17-21.

37. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии РФ, Федеральное агентство по недропользованию (Роснедра) ; гл. ред. Д. Д. Тетенькин, Е. И. Петров. – Москва : 2022. – 625 с.

38. Сажин Н.П. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов / Акад. Н. П. Сажин ; М-во цвет. металлургии СССР. М: м-во цв. металлургии СССР, 1967. – 136 с.

39. Global zirconium dioxide (CAS 1314-23-4) market outlook 2016-2021 / Company gen consulting, 2015. P. – 146.

40. Ефимов З.И. Получение металлического губчатого циркония ядерной чистоты / З.И. Ефимов, Ю.В. Смирнов, И.Д. Соколова // Атомная техника за рубежом, № 4. – 1986. С. – 3-9.

41. ИТС 24-2020 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. – 338 с.

42. Сажин Н.П. Отделение гафния от циркония и получение чистой двуокиси циркония / Н. П. Сажин, Е. А. Пепеляева // Доклады, представленные СССР на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. М.: Издательство Академии наук СССР, 1955. С. – 142-143.

43. Пат. RU 2263074 С2 Российская Федерация. Способ получения гексафторцирконата калия, очищенного от гафния / Бутя Е.Л., Довиденко А.П., Копысова О.С., Котрехов В.А., Кунев А.И., Свиридов А.М., Титов Г.Н., Торев С.А., Черемных Г.С., Штуца М.Г. Заявитель и патентообладатель ОАО ЧМЗ – № 2003132642/15 ; заяв. 06.11.2023 ; опубл. 27.10.2025 Бюл. №30. – 9 с.

44. Безумов В.Н. Исследование и разработка электролитической технологии получения циркония с низким (< 0,01%) содержанием гафния / В.Н. Безумов, А.И. Дунаев, Г.Н. Титов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, № 2. – 1999. С. – 14-19.

45. Федоров В.Д. Разработка технологии получения оксида циркония (с содержанием гафния менее 0,05 %) многоцелевого назначения с использованием процессов спекания со щелочью и экстракции / В.Д. Федоров, Ю.Н. Ефимов, А.А. Михайлов, О.А. Аржаткина, А.П. Мухачев, К.А. Линдт, Г.С. Черемных, М.Г. Штуца, Е.Л. Бутя // Сборник «Оборонный комплекс научно - техническому прогрессу России. Химия и химическое производство, № 4. – 1999. С. – 59-65.

46. Копарулина Е.С. Экстракционная технология получения соединений циркония и гафния ядерной чистоты из полупродуктов и отходов

кремнефторидного производства : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.17.02 / Копарулина Елена Семеновна. – Глазов, 2006. – 18 с.

47. Skaggs, Robert L. Review of anhydrous zirconium-hafnium separation techniques / Robert L. Skaggs, Daniel T. Rogers, Don B. Hunter // Information circular. United States Department of the interior, bureau of mines. – 1984. P. – 25.

48. Mallikarjunan R. Pyrometallurgical processes for the separation of hafnium from zirconium / R. Mallikarjunan and J. C. Sehra // Bull. Mater. Sci., Vol. 12., Nos 3&4. – 1989. P. – 407-434.

49. Денисова Н.Д. Давление пара и теплота сублимации тетрахлоридов циркония и гафния / Н.Д. Денисова, Е.К. Сафронов, О.Н. Быстрова // Ж. неорг. химии, № 10, Т. 11. – 1966. С. – 2185-2188.

50. Jacque L. Continuous fractional sublimation without reflux and its application to the separation of zirconium and hafnium / L. Jacque and P. Dumez // Chimie industrie Genie chimique, №11. – 1967. P. – 1677-1684.

51. Pat. 3,457,049 USA. Separation methods for volatile solids / W.M. Goldberger and J. Gillot. – 1969.

52. Нисельсон Л.А. Разделение и очистка циркония и гафния ректификацией их тетрахлоридов / Л.А. Нисельсон, А.В. Елотин // Цветные металлы, № 9. – 2006. С. – 82-87.

53. Нисельсон Л.А. Разделение циркония и гафния методом ректификации : Автореферат дис. канд. техн. Наук / Нисельсон Лев Александрович. – Москва, 1956. – 13 с.

54. Pat. 2852446 USA. Purification of zirconium tetrachloride fractional distillation / Blomberg M.L. – 1958.

55. Pat. 0045270 EP. Process for separation of zirconium and hafnium tetrachlorides from a mixture composing such chlorides and apparatus therefor / Ishizuka H. – 1982.

56. Quang Minh Le. Design of an extractive distillation column for the environmentally benign separation of zirconium and hafnium tetrachloride for nuclear power react / Le Quang Minh, Nguyen Van Duc Long, Pham Luu Trung Duong, Youngmi

- Jung, Alireza Bahadori, Moonyong Lee // *Energies*, № 8. – 2015. P. – 10354-10369.
57. Pat. 3966458 USA. Separation of Zirconium and Hafnium / Spink D.R. – 1976.
58. Spink D. R. Separation of HfCl_4 and ZrCl_4 by fractional distillation / D.R. Spink and K.A. Jonasson // *American institute of mining, metallurgical, and petroleum engineers.* – 1981. P. – 297-314.
59. ASTM B349/B349M-16(2021). Standard specification for zirconium sponge and other forms of virgin metal for nuclear application. 2021. P. – 3.
60. Pat. 2482127 USA. Apparatus for refining metals / A.W. Schlechten, W.J. Kroll, L.A. Yerkes. – 1949.
61. Росатом совершил циркониевый прорыв [Электронный ресурс] // Независимая газета. URL: https://www.ng.ru/economics/2021-10-05/100_175205102021.html. Дата публикации 05.10.2021 (дата обращения 26.11.2025).
62. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия : Учебник для хим.-технол. специальностей вузов. - 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1975. – 568 с.
63. Огарев А.Н. Получение пластичного циркония электролизом расплавленных солей / А.Н. Огарев, В.В. Шентяков, Н. Г. Аксенов и др. // Труды Второй международной конференции Организации объединенных наций по применению атомной энергии в мирных целях. М.: Издательство гл. управления по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР, 1959. С. 414-425.
64. Никулина А.В. Примеси и их влияние на структуру и свойства циркониевых изделий ядерных реакторов / А.В. Никулина, А.Г. Мальгин // *Атомная энергия*, т. 105, № 5. – 2008. С. – 258-266.
65. Shebaldov P.V. E110 alloy cladding tube properties and their interrelation with alloy structure-phase condition and impurity content / P.V. Shebaldov // *Zirconium in the nuclear industry: Twelfth international symposium, proc. ASTM STP 1354.* Toronto : ASTM International, West Conshohocken. – 1998. P. – 545-559.
66. Hee M. Chung. Fuel behavior under loss-coolant accident situations //

Nuclear engineering and technology, №4, Vol. 37. – 2005. P. – 327-362.

67. Маркелов В.А. Обеспечение стойкости в проектной ЛОСА оболочек твэлов из сплава Э110 на основе электролитического циркония / В.А. Маркелов, А.Г. Мальгин, В.В. Новиков, А.Ю. Гусев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы, № 4 (91). – 2017. С. – 32-46.

68. Меньшиков И.Ф. Оценка и анализ перспектив развития производства циркония / И.Ф. Меньшиков, О.О. Скрябин // Экономика в промышленности, №2. – 2009. С. – 22-24.

69. Коган В.Б. Азеатропная и экстрактивная ректификация. Изд. 2-е доп. и пер. – Л: Химия, 1971. –432 с.

70. Гайле А.А. Разработка и совершенствование экстракционных процессов разделения и очистки нефтепродуктов (обзор) / А.А. Гайле // Журнал прикладной химии, №8, т. 81. – 2008. С. – 1233-1245.

71. Зарецкий М.И. Экстрактивная ректификация в химической технологии (обзор) / М.И. Зарецкий, В.В. Русак, Э.М. Чартов // Кокс и химия, №3. – 2010. С. – 36-40.

72. Gerbaud Vincent. Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control / Vincent Gerbaud, Ivonne Rodriguez-Donis, Laszlo Hegely, Peter Lang, Ferenc Denes, XinQiang You // Chemical engineering research and design, №141. – 2018. P. – 230-264.

73. Zhigang Lei. Extractive distillation: a review / Zhigang Lei, Chengyue Li, Biaohua Chen // Separation & purification review, №2, Vol. 32. – 2003. P. – 121-213.

74. Раева В.М. Разделение жидких бинарных смесей ректификацией с добавлением дополнительного компонента / В.М. Раева, Л.А. Серафимов, К.А. Морозов, Т.В. Порошина // Вестник МИТХТ, № 5. т. 8. – 2013. С. – 62-71.

75. Shen Weifeng. Conception des procédés de distillation extractive continue basée sur des critères de faisabilité thermodynamique de la distillation extractive discontinue. Doctorat de l'universite de Toulouse, 2012. P. – 155.

76. Анохина Е.А. Экстрактивная ректификация в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками : автореф. дис. докт. техн. наук

: 05.17.04 / Анохина Елена Анатольевна. – Москва, 2020. – 48 с.

77. Жаров В.Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В.Т. Жаров, Л.А. Серафимов. – Л.: Химия, 1975. – 240 с.

78. Багатуров С.А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации. Изд. 3-е перераб. – М.: Химия, 1974. – 440 с.

79. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза : Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. – М.: Высшая школа, 2003. – 536 с.

80. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л.А. Серафимов // Журнал физ. химии, №8, т. 76. – 2002. С. – 1351-1365.

81. Kiva V.N. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey / V.N. Kiva, E.K. Hilmen, S. Skogestad // Chem. eng. sci., № 58. – 2003. P. – 1903-1953.

82. Shcherbakova N.N. On the Riemannian structure of residue curve maps / N.N. Shcherbakova, I. Rodriguez-Donis, V. Gerbaud // Chemical engineering research and design, vol. 99. – 2015. P. – 87-96.

83. Коган В.Б. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. Книга первая / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – Москва-Ленинград: Наука, 1966. – 640 с.

84. Хала Э. Равновесие между жидкостью и паром / Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим. – М.: Изд. иностр. лит., 1962. – 438 с.

85. Решетов С.А. Статистика диаграмм фазового равновесия жидкость-пар трехкомпонентных зеотропных смесей различных видов / С.А. Решетов, С.В. Кравченко // Теоретические основы химической технологии, №4, т. 41. – 2007. С. – 476-478.

86. Жванецкий И.Б. Классификация областей К-упорядоченности на диаграмме дистилляционных линий тройной зеотропной системы / И.Б. Жванецкий, С.А. Решетов, В.Ю. Слученков // Журнал физ. химии, №7, т. 62. – 1988. С. –

87. Rodríguez-Donis I. Thermodynamic insights on the feasibility of homogeneous batch extractive distillation. 1. Azeotropic mixtures with heavy entrainer / I. Rodríguez-Donis, V. Gerbaud, X. Joulia // *Ind. Chem. Eng. Res.*, №48(7). – 2009. P. – 3544-3559.

88. Морачевский А.Г. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов / А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, И.М. Балашова, И.Б. Пукинский. – Л.: Химия, 1982. – 240 с.

89. Морачевский А.Г. Термодинамика равновесия жидкость-пар. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.

90. Клинов А. В. Дистилляционный метод измерения пара-жидкостного равновесия в бинарных системах / А. В. Клинов, Л. Р. Минибаева, А. В. Малыгин, А. Р. Габдрахманова // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. С. – 165-167.

91. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х частях. т. 2. – М.: Мир, 1989. – 662 с.

92. Белков В.П. Математические модели химико-технологических процессов. Массообменные процессы (ректификация бинарных и многокомпонентных смесей) / В.П. Белков, В.В. Кафаров. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. – 64 с.

93. Рудаков Д.Г. Эффективность применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации смеси аллиловый спирт-аллилацетат в зависимости от состава питания. Часть 1. Применение тепловых насосов в схемах из двухотборных колонн / Д.Г. Рудаков, П.С. Клаузнер, Д.А. Рамочников, Е.А. Анохина, А.В. Тимошенко // *Процессы и аппараты химической технологии*, №6. Т. 23. – 2022. С. – 280-288.

94. Сазонова А.Ю. Выбор разделяющих агентов и закономерности экстрактивной ректификации смесей органических продуктов : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.17.04 / Сазонова Александра Юрьевна. – Москва, 2015. – 24 с.

95. Полковниченко А.В. Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как основа повышения эффективности процесса

ректификационного разделения : дис. канд. хим. наук : 2.6.13 / Полковниченко Андрей Владимирович. – Москва, 2022. – 127 с.

96. Rodríguez-Donis I. Thermodynamic insights on the feasibility of homogeneous batch extractive distillation. 2. Low-relative-volatility binary mixtures with a heavy entrainer Rodríguez-Donis / I. Rodríguez-Donis, V. Gerbaud, X. Joulia // Ind. Chem. Eng. Res., №48 (7). – 2009. P. – 3560–3572.

97. Кафаров В.В. Основы построения операционных систем в химической технологии / В.В. Кафаров, В.Н. Ветехин. – М.: Наука, 1980. – 429 с.

98. Стабников В.Н. Ректификационные аппараты. Расчет и конструирование. – М.: "Машиностроение", 1965. – 356 с.

99. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования. Изд. 2-е перераб. – М.: "Химия", 1971. – 296 с.

100. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский и др. Под ред. Ю.И. Дытнерского, 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: Химия, 1991. – 496 с.

101. Ю.И. Дытнерский. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. – М.: Химия, 1995. – 368 с.

102. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс. Учебник в двух томах / Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. и др. Под ред. В.Г. Айнштейна. – СПб: изд. Лань, 2022. – 1792 с.

103. Кафаров В.В. Основы массопередачи: Учебник для студентов вузов. 3-е изд., перераб. и дополн. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.

104. Петлюк Ф.Б. Ректификация. Теория и расчёт / Ф.Б. Петлюк, Л.А. Серафимов. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

105. Захаров М.К. Особенности постановки и решения проектной и поверочной задач на примере расчета ректификации бинарной смеси / М.К. Захаров, Ю.А. Писаренко // Тонкие химические технологии, № 2, т. 10. – 2015. С. – 35-40.

106. Захаров М.К. Сравнение алгоритмов и результатов проектного и поверочного вариантов расчета аппаратов химической технологии / М.К. Захаров // Химическая технология, №1, т. 25. – 2024. С. – 26-33.

107. Фролкова А.К. Энтропийная оценка ректификации бинарных смесей при различных вариантах расчета процесса / А.К. Фролкова, Л.А. Хахин // Теоретические основы химической технологии. М.: Вестник МИТХТ, № 2. т. 3. – 2008. С. – 55-63.

108. Kwauk M. Specification of design variables // In: Henley E.J., Seader J.D. Equilibrium stage separation operations in chemical engineering. – NY: JonWiley&Sons, 1956. – 239 p.

109. Захаров М.К. К вопросу о разделении жидких смесей и затратах теплоты при ректификации / М.К. Захаров, А.В. Егоров, А.А. Подметенный // Тонкие химические технологии, №1, т. 16. – 2021. С. – 7-15.

110. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. 10-е издание, стереотипное, доработ. – М.: ООО ТИД "Альянс", 2004. – 753 с.

111. Рамм В.М. Абсорбция газов. Изд. 2-е, переработ. и доп. – М.: Химия, 1976. – 656 с.

112. Kim J.D. Total pressure of $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ over melts of $NaCl-KCl(8:29M)-ZrCl_4-HfCl_4$ systems / J.D. Kim, D.R. Spink // J. Chem. Eng. Data, № 20. – 1975. P. – 173-178.

113. Krebs V. Crystal structure of zirconium tetrachloride / V. Krebs // Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 378, №3. – 1970. P. – 263-272.

114. Спиредонов В.П. Электронографическое исследование строения молекул тетрахлоридов циркония и гафния в газовой фазе / В.П. Спиредонов, В.А. Акиншин, В.И. Цирельников // ЖСХ, №3, т. 3. – 1962. С. – 329-330.

115. Денисова Н.Д. Пограничная кривая жидкость-пар и давление насыщенного пара тетрахлоридов циркония и гафния / Н.Д. Денисова, Е.К. Сафронов, А.И. Пустильник, О.Н. Быстрова // Журнал физ. химии, №1, т. 41. – 1967. С. – 59-63.

116. Морозов. И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. – М.: Наука, 1966. – 253 с.

117. Трифонов К.И. Плавкость солевых смесей, содержащих тетрахлориды циркония и тетрахлоралюминат калия / К.И. Трифонов, В.И. Медведев // Расплавы, №6. – 2006. С. – 86-89.

118. Салюев А.Б. Электропроводность расплавленных смесей $KAlCl_4-ZrCl_4$ в широком интервале температур / А.Б. Салюев, В.А. Хохлов, Н.И. Москаленко // Расплавы, №5. – 2018. С. – 1-8.

119. Dutrizac J. E. and S. N. Flengas. Pressure temperature measurements on alkali and alkaline earth complex chlorides of zirconium and hafnium. Proc. Advan. Extr. Met. Symp. / J.E. Dutrizac, S.N. Flengas // Institution of mining and metallurgy. - London : 1968. P. – 572-599.

120. Pat. 0165419 USA. Method for separating zirconium and hafnium tetrachlorides with the aid of a melted solvent / Laurence Delons, Gerard Picard, Delphine Tigreat. – 2003.

121. Ivshina A. A. Change of the phase composition of chloroaluminate melts in contact with air atmosphere / A.A. Ivshina, A.V. Abramov, A.V. Chukin, I.B. Polovov, D.A. Danilov, O.V. Denisova, V.V. Karpov // The VIII International young researchers' conference – Physics, Technology, Innovations (PTI-2021) – 2022.

122. Панфилов А.В. Абсорбция тетрахлорида циркония расплавом $KCl - AlCl_3$ применительно к экстрактивной ректификации тетрахлоридов циркония и гафния / А.В. Панфилов, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин // Химическая технология, №9. – 2024. С. – 353-360.

123. Панфилов А.В. Изучение процесса десорбции тетрахлорида циркония из расплава $KCl - AlCl_3$ / А.В. Панфилов, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы, №4 (115). – 2022. С. – 58-65.

124. Пат. RU 2745521 С1 Российская Федерация. Способ повышения эффективности ректификационного разделения тетрахлоридов циркония и гафния / Ю.Н. Дулепов, И.Н. Звонков, К.В. Скиба, С.В. Чинейкин, С.А. Шипулин,

А.А. Крицкий, А.В. Панфилов, И.А. Каримов, А.В. Коробков. Заявитель и патентообладатель АО ЧМЗ – №2020128436 ; заяв. 11.09.2020 ; опубл. 25.03.2021 Бюл. №9. – 10 с.

125. Antipova K.S. Determination of oxygen in FLINAK by carrier gas hot extraction / K.S. Antipova, D.A. Danilov, I.B. Polovov, D.A. Zolotarev, K.V. Maksimtsev // AIP Conference Proceedings, Vol. 2313, Article N°050001. – 2020.

126. Панфилов А.В. Изучение состава расплава $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$ применительно к экстрактивной ректификации хлоридов циркония и гафния / А.В. Панфилов, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин, А.А. Ившина, А.В. Абрамов, Д.А. Данилов, А.В. Чукин, И.Б. Половов // Расплавы, №2. – 2024. С. – 211-222.

127. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Л.: Химия, 1970. – 208 с.

128. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия, 1980. – 416 с.

129. ГОСТ Р 8.736-2011. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерения. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2013. – 18 с.

130. ГОСТ Р 8.997-2021. Алгоритмы оценки метрологических характеристик при аттестации методик измерений в области использования атомной энергии. – М.: Стандартинформ, 2021. – 86 с.

131. Фадеев М.А. Элементарная обработка результатов измерений. Учебное пособие. – Нижний Новгород: ННГУ, 2010 – 122 с.

132. Харченко М.А. Корреляционный анализ. Учебное пособие для вузов. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. – 31 с.

133. Химическая термодинамика : учебник / А.Ю. Зуев, Д.С. Цветков. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2020. – 183 с.

134. Panfilov A. V. Absorption of zirconium tetrachloride by a $KCl-AlCl_3$ melt as applied to the extractive distillation of zirconium and hafnium tetrachlorides /

A.V. Panfilov, A.V. Korobkov, V.V. Buzmakov, V.V. Tereshin // Theoretical foundations of chemical engineering, Vol. 59, № 1. – 2025. P. – 219-224.

135. Панфилов А.В. Термохимический метод очистки расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от кислородсодержащих соединений циркония и алюминия / А.В.Панфилов, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.П. Волков, И.Б. Половов, А.А. Ившина, О.И. Ребрин // Тезисы доклада Третьей Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике»: сб. трудов, 25–30 июня 2024 г. – Екатеринбург : Издательский Дом «Ажур». – 2024. С. – 196-199.

136. Panfilov A. V. Composition of the $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ melt as applied to the extractive rectification of zirconium and hafnium chlorides / A.V. Panfilov, A.V. Korobkov, V.V. Buzmakov, V.V. Tereshin, A.A. Ivshina, A.V. Abramov, D.A. Danilov, A.V. Chukin, I.B. Polovov // Russian metallurgy (Metally), Vol. 2024, №2. P. – 164-170.

137. ТУ 001.378-2003. Губка циркониевая. Технические условия, 2003 – 21 с.

Приложение А

Акт о внедрении результатов диссертационной работы

Акционерное общество
«Чепецкий механический завод»
(АО ЧМЗ)

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора – технический директор
АО ЧМЗ



 Лозицкий С.В.
15/11/2024


о внедрении результатов диссертационной работы Панфилова А.В. по теме:
«Научное обоснование параметров промышленной технологии разделения
хлоридов циркония и гафния методом экстрактивной ректификации в
расплаве хлоралюмината калия»

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы А.В. Панфилова были внедрены в АО ЧМЗ в производстве циркониевой губки:

- для расчета материальных потоков и технологических режимов работы узла ректификации и отгонки А.39.301.00.000ПЗ;
- для разработки отгонной колонны А.04.134.000ТП;
- для разработки дефлегматора ректификационной колонны А.04.137.000ТП;
- при установлении технологических режимов работы отгонной колонны и дефлегматора ректификационной колонны в ТИ140.25000.00332;
- при разработке методики контроля качества расплава установки разделения хлоридов циркония и гафния в процессе эксплуатации.

Внедрение указанных научных и технических решений позволило обеспечить получение на АО ЧМЗ тетрахлорида циркония с содержанием Hf/Zr<100 ppm, из которого получена циркониевая губка, соответствующая ТУ 001.378-2003.

Заместитель технического директора
по хлоридной технологии –
руководитель ГВХТ

 13.11.2024 К.В. Скиба

Начальник цеха №54

К.О. Лященко

Начальник цеха №07

 13.11.2024 А.Г. Зиганшин