

УДК 544.3.01:661.689:661.686

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСУБЛИМАЦИИ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА АММОНИЯ**

А.С. Федин, О.А. Ожерельев, Ф.А. Ворошилов\*, А.С. Кантаев\*, Т.В. Костарева

Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»

\*Томский политехнический университет

E-mail: fedinas@sibmail.com

На опытно-промышленной установке изучены закономерности протекания десублимации гексафторосиликата аммония. Предложено объяснение механизма десублимации, которое было подтверждено серией исследований физико-механических свойств образцов десублиматов. Предложена конструкция усовершенствованного десублиматора – адвективный десублиматор циклонного типа.

**Ключевые слова:**

Гексафторосиликат аммония, сублимационная очистка, механизм десублимации.

На протяжении последних десятилетий все большее значение в промышленности и в народном хозяйстве в целом приобретают материалы на основе высоко- и особоочищенных веществ. При этом особое значение среди операций рафинирования приобрела сублимационно-десублимационная очистка.

Основными достоинствами сублимационно-десублимационной очистки являются более простой механизм процесса по сравнению с «водными» методами очистки, а также отсутствие обычно жидких отходов. Вместе с этим у способа имеется и ряд недостатков, в том числе повышенная температура процесса.

Следует отметить особую трудность, которой отличается аппаратное оформление процесса десублимации. Так, в результате процесса необходимо одновременно получить компактный и легко удаляемый из аппарата продукт, что часто на практике трудно реализовать.

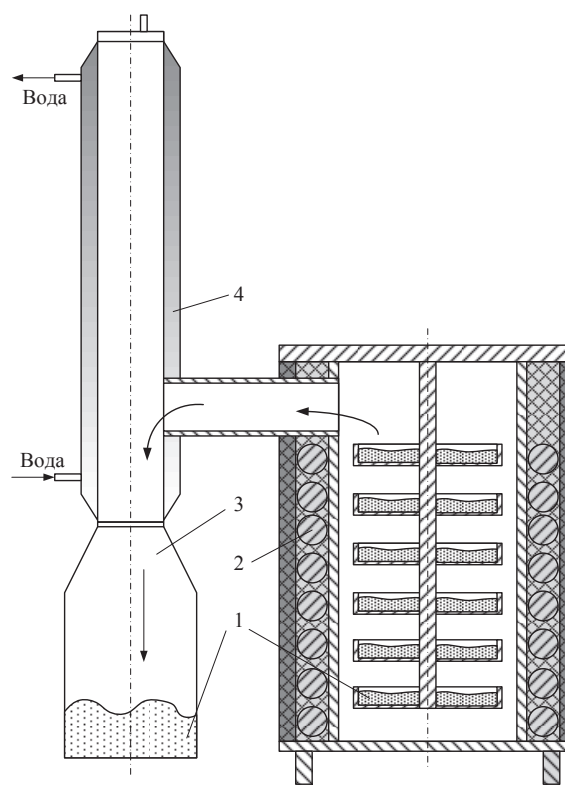
Настоящая работа является частью комплекса исследований, направленных на изучение процесса сублимационной очистки различных фторидов, а также совершенствование соответствующего оборудования.

Цель настоящей работы – исследовать закономерности протекания процесса десублимации гексафторосиликата аммония (ГФСА) и на основании дополнительных исследований полученных образцов десублиматов объяснить механизм его десублимации, после чего предложить конструкцию усовершенствованного аппарата.

Исследования закономерностей протекания сублимации проводились на опытно-промышленной установке (рис. 1), состоящей из отдельных сублиматора и десублиматора, соединенных технологическим каналом. Материал аппаратов – алюмомагнийевый сплав АМг1.

Сублиматор представляет собой цилиндрический аппарат периодического действия тарельчатого типа. Исходный порошок равномерно размещается на серии тарелок, которые для удобства загрузки и улучшения теплопроводности приварены к стержню, который, в свою очередь, приварен к крышке аппарата. Сублимированный ГФСА через

технологический канал попадает в десублиматор – вертикальную цилиндрическую трубу, охлаждаемую через рубашку водой.



**Рис. 1.** Схема опытно-промышленной установки сублимационной очистки гексафторосиликата аммония: 1 – порошок гексафторосиликата аммония; 2 – печь; 3 – приемная емкость; 4 – холодильник-десублиматор

Опытные испытания установки показали, что даже при отсутствии конвективного газового потока в десублимации ГФСА преобладает объемная десублимация [1], в то время как на поверхности нижней части холодильника десублимируется лишь незначительная часть ГФСА. Это позволило предположить, что в случае ГФСА для зародышеобразования и дальнейшего роста поликристалла достаточно лишь наличия отрицательного адвективного температурного поля. Следует отметить, что подобное по-

ведение десублимации, по нашему мнению, возможно за счет того, что во время сублимации часть порошка из-за испарения и истирания диспергируется и в виде микрочастиц захватывается ядром газобразного потока, после чего переносится в десублиматор. При этом в десублиматоре данные микрочастицы начинают играть роль зародышеобразователя и провоцировать процесс десублимации.

Следует также отметить, что получаемый при поверхностной десублимации порошок представлял собой технологический брак, так как имел большое количество оплавок, спеков и различных стекловидных структур (рис. 2), и требовал дополнительной переработки. Таким образом, было решено в последующих конструкциях десублиматоров ГФСА по возможности исключить поверхностную десублимацию.

Для подтверждения предложенного механизма десублимации были проведены исследования физико-механических свойств полученных образцов десублиматов.

На первом этапе были проведены исследования гранулометрического состава с использованием ситового анализа. Поскольку десублимат ГФСА после одноступенчатой очистки являлся достаточно грубодисперсным, для его изучения был взят комплект сит с размерами ячеек 0,315...2 мм. При проведении ситового анализа грубодисперсного порошка ГФСА была выявлена высокая хрупкость частиц и измельчение его при контакте с поверхностью сит, а также друг с другом. Для определения истинного значения гранулометрического состава грубодисперсного порошка ГФСА была проведена серия экспериментов, в который бралось одинаковое количество навески 200 г, а также задавалась одинаковая амплитуда колебаний, равная 80 мин<sup>-1</sup>, при этом время анализа  $\tau_{ан}$  составляло 1...10 мин (табл. 1).

Поскольку измельчение ГФСА определялось целым рядом сложных физико-механических процессов, изучать которые представлялось нецелесообразным, было предложено рассмотреть измельчение частиц ГФСА не для отдельных фракций, а для системы в целом с использованием усредняющего

критериального параметра – средневзвешенного диаметра частиц  $d_{ср}$ . Средневзвешенный диаметр частиц  $d_{ср}$  находился по следующей формуле [2]:

$$d_{ср} = m_1 d_1 + m_2 d_2 + \dots + m_n d_n = \sum m_i d_i,$$

где  $m$  – масса отдельной фракции;  $d$  – средний диаметр частиц фракции.

**Таблица 1.** Гранулометрический состав гексафторосиликата аммония после одноступенчатой очистки

Время анализа, $\tau_{ан}$ , МИН		Размер частиц, мм						$d_{ср}$ , мм
		>2	1..2	0,63..1	0,5..0,63	0,315..0,5	<0,315	
10	Доля, мас. %	2,7	3,1	3,7	2,1	4,5	84,0	0,32
2		10,0	4,1	5,0	2,3	4,7	73,6	0,55
1		9,7	4,6	4,3	3,0	9,7	69,0	0,56

Проделав экстраполяцию значений средневзвешенного диаметра частиц  $d_{ср}$ , получили, что истинное значение  $d_{ср}$  (т. е. при  $\tau_{ан} \rightarrow 0$ ) составляет 0,58 мм.

Далее были проведены исследования гранулометрического состава ГФСА после многоступенчатой очистки, который представлял собой уже мелкодисперсный порошок, для чего был взят комплект сит с размерами ячеек 0,05...1 мм (табл. 2).

При проведении ситового анализа мелкодисперсного порошка ГФСА измельчение частиц выявлено не было, поэтому анализ был проведен только один раз. Средневзвешенный диаметр частиц  $d_{ср}$  мелкодисперсного порошка ГФСА составил 0,14 мм.

**Таблица 2.** Гранулометрический состав гексафторосиликата аммония после многоступенчатой очистки

Размер частиц, мм	>1	0,1...1	0,08...0,1	0,05...0,08	<0,05
Доля, мас. %	3,4	3,1	47,2	43,1	3,2

Таким образом, гранулометрические исследования показали:

- хрупкость и способность к измельчению частиц ГФСА после малого количества операций сублимационного передела;



**Рис. 2.** Оплав и спек десублимата гексафторосиликата аммония

- наличие существенного естественного диспергирования порошка ГФСА в три и более раза при проведении большого числа сублимационных очисток.

В продолжение исследований физико-механических свойств десублимата ГФСА было решено определить насыпную плотность, плотность частиц, а также площадь удельной поверхности порошка. Как и в предыдущем случае исследовались порошки ГФСА как после одноступенчатой, так и после многоступенчатой очистки.

Насыпная плотность ГФСА в свободной засыпке была измерена пикнометрическим методом и для всех образцов составила  $0,70 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>. При этом плотность частиц ГФСА, определенная пикнометрическим методом при использовании ацетона в качестве рабочей жидкости, для образцов после одноступенчатой очистки составила  $1,88 \pm 0,2$  г/см<sup>3</sup>, а для образцов после многоступенчатой очистки –  $1,92 \pm 0,14$  г/см<sup>3</sup>.

Исходя из этих результатов, сделаны следующие выводы:

- количество операций очистки и время хранения порошка ГФСА практически не сказываются на его насыпной плотности и плотности частиц;
- порозность дисперсного слоя ГФСА в свободной засыпке составляет ~0,6, а поскольку среднее значение порозности для монодисперсного слоя из шарообразных частиц не превышает 0,4, можно предположить, что такое высокое значение обусловлено тем, что частицы ГФСА после сублимации являются пористыми телами.

Подтверждением пористости частиц ГФСА также является тот факт, что при органолептическом осмотре свежего десублимата ГФСА обнаруживается сильный устойчивый запах аммиака. Так, по результатам измерений воздуха приповерхностного слоя ГФСА с использованием индикаторных трубок «Dräger NH<sub>3</sub> 5/a» и «Dräger Ammonia 5/b» и ручного аспиратора «Dräger Accuro» содержание аммиака составляет 400...450 ppm, т. е. 284...319,5 мг/м<sup>3</sup>. При этом длительно хранившийся порошок ГФСА не имеет никаких признаков наличия аммиака. Исходя из этого сделано предположение, что свежий порошок ГФСА в порах содержит адсорбированный аммиак, который со временем самопроизвольно десорбируется.

Для определения площади удельной поверхности порошка ГФСА был использован метод, основанный на измерении воздухопроницаемости слоя ГФСА при давлении, близком к атмосферному. Для определения возможного влияния времени хранения порошка ГФСА на площадь его удельной поверхности были также исследованы образцы естественным образом состаренного порошка ГФСА (хранившийся дольше 1 года), ранее тоже прошедшего многоступенчатую очистку.

В результате исследований, проводимых с использованием модификации прибора Товарова (рис. 3), значение площади удельной поверхности ГФСА составило:

- $5523,2 \pm 425,5$  см<sup>2</sup>/г для порошка после одноступенчатой очистки;
- $8591,3 \pm 1548,6$  см<sup>2</sup>/г для порошка после многоступенчатой очистки;
- $4383,8 \pm 273,2$  см<sup>2</sup>/г для состаренного порошка после многоступенчатой очистки.

Таким образом, при увеличении количества операций очистки площадь удельной поверхности порошка ГФСА постепенно увеличивается, а при длительном хранении существенно падает.

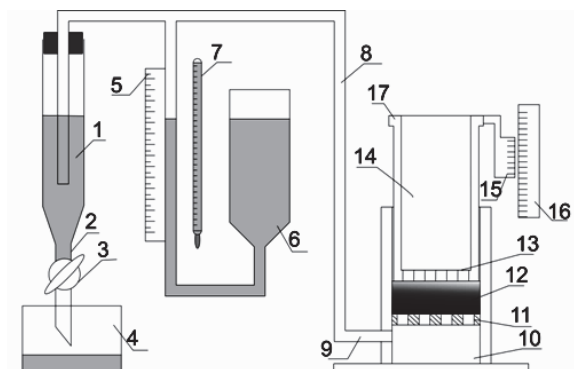


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для определения площади удельной поверхности: 1 – склянка Мариотта; 2 – наконечник; 3 – кран; 4 – стаканчик; 5 – одноколенный манометр; 6 – резервуар; 7 – термометр; 8 – резиновый шланг; 9 – штуцер; 10 – нижняя камера; 11 – опорная решетка; 12 – слой испытуемого измельченного материала; 13 – перфорированный диск; 14 – плунжер; 15 – нониус; 16 – шкала; 17 – фланец

Для полноты представлений о структуре десублимата далее были проведены ИК-спектрометрические исследования его полиморфного состава.

Известно, что ГФСА имеет 2 полиморфные модификации:

- $\alpha$ -(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (криптогалит) с кубической кристаллической решеткой, термически стойкая модификация;
- $\beta$ -(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (барарит) с гексагональной кристаллической решеткой, термически метастойкая модификация.

Данные полиморфные модификации имеют сильно отличающиеся физические и термические свойства, в связи с этим характер протекания процессов сублимации и десублимации будет сильно зависеть от полиморфного состава порошка ГФСА. Анализ полиморфного состава проводился с использованием ИК-спектрометра Thermo Nicolet 5700. Для большей точности, а также для проверки возможной связи между размером частиц и полиморфным составом анализы были проведены в отдельности для каждой фракции порошка ГФСА, полученной ранее при ситовом анализе грубодисперсной смеси, прошедшей одноступенчатую очистку (рис. 4).

Для проведения расшифровки ИК-спектров, а также сопоставления и идентификации полиморфных модификаций использовалось специальное программное обеспечение «Omnis» с комплектом из 10 библиотек баз данных.

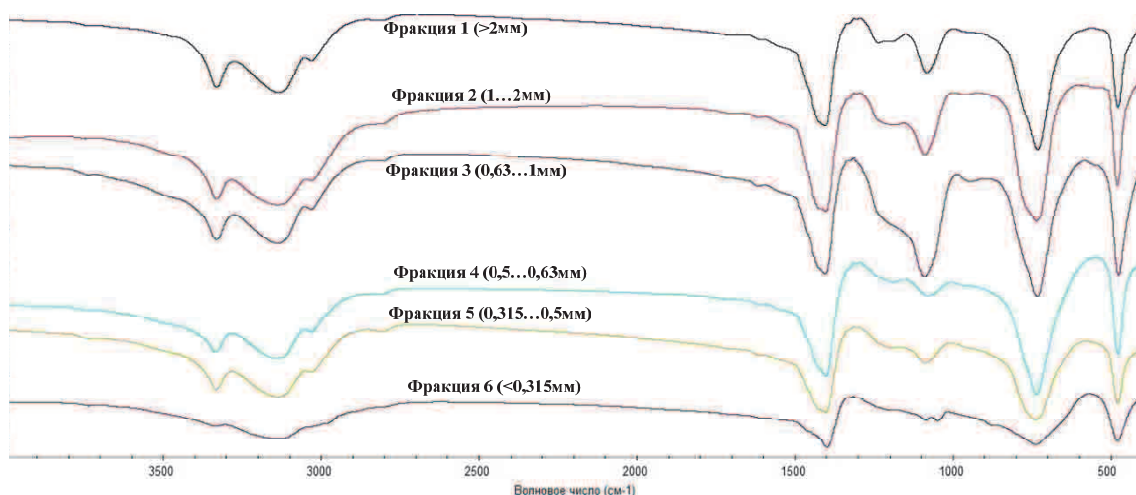


Рис. 4. ИК-спектры образцов десублимата ГФСА после одноступенчатой очистки

Результаты расшифровки ИК-спектров показали, что все фракции десублимата ГФСА после одноступенчатой очистки являются грубой полиморфной смесью. При этом фракции 1–5 ГФСА были идентифицированы преимущественно (совпад. ~74...80 %) как криптогалит, а фракция 6 – как барарит (совпад. ~70 %).

Проведенные ИК-спектрометрические исследования образцов десублимата ГФСА после многоступенчатой очистки показали, что они почти полностью состоят только из криптогалита (совпад. >90 %).

По результатам ИК-спектрометрических исследований были сделаны следующие выводы:

- полиморфный состав ГФСА после одноступенчатой сублимационной очистки (барарит: криптогалит) приблизительно соответствует пропорции 2:1, при этом криптогалит образует преимущественно крупные частицы, а барарит – мелкодисперсные;
- с увеличением числа переделов барарит постепенно переходит в криптогалит с одновременным снижением размеров его частиц.

Вместе с этим при детальном рассмотрении на ИК-спектрах была выделена серия полос в области 1000...1200 см<sup>-1</sup>, которые в соответствии с литературными источниками [3–5] показывают наличие в исследованных образцах биядерного комплекса кремния Si<sub>2</sub>F<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>.

Таким образом, результаты физико-механических исследований десублиматов ГФСА подтвердили возможность их диспергирования и уноса в виде микрочастиц ядром газообразного потока, что лежало в основе предложенного в начале статьи предположения о преобладающем механизме десублимации ГФСА.

На основе объединенного анализа результатов исследований десублимации ГФСА на опытно-промышленной установке, а также других аналогичных аппаратах была предложена принципиально

новая конструкция десублиматора – адвективный десублиматор циклонного типа.

В данной конструкции сублимат ГФСА поступает в аппарат тангенциально и за счет повышенного давления на входе, а также наличия разности давления внутри аппарата возникает его центробежное вращение относительно обечайки аппарата, как в аппаратах типа «циклон». При этом имеющиеся на обечайке различные дефекты поверхности, такие как микротрещины, служат источником зародышеобразования. Последующий поток газовой фазы срывает данные микрокристаллы и возвращает их в газовое ядро, где и продолжается окончательное формирование поликристалла.

Для создания адвективного поля пониженных температур в центре десублиматора встроено холодильное устройство, охлаждаемое водой. Как и в случае с опытно-промышленной установкой, создаваемое адвективное поле провоцирует рост поликристаллов на поверхности микрочастиц, захваченных газовым потоком в слое порошка с испарителя десублиматора.

Данная конструкция десублиматора должна исключить рост поликристаллов на внутренних поверхностях и соответственно возникновение поверхностной десублимации.

#### Выводы

1. Изучение закономерностей протекания процесса десублимации гексафторосиликата аммония на опытно-промышленной установке показало преобладание объемной десублимации в адвективном поле пониженных температур.
2. В результате изучения физико-механических свойств порошков десублимата ГФСА установлено, что с увеличением количества операций очистки существенно уменьшается средневзвешенный диаметр частиц (более чем в 4 раза), при этом увеличивается площадь удельной поверхности (более чем в 1,5 раза).

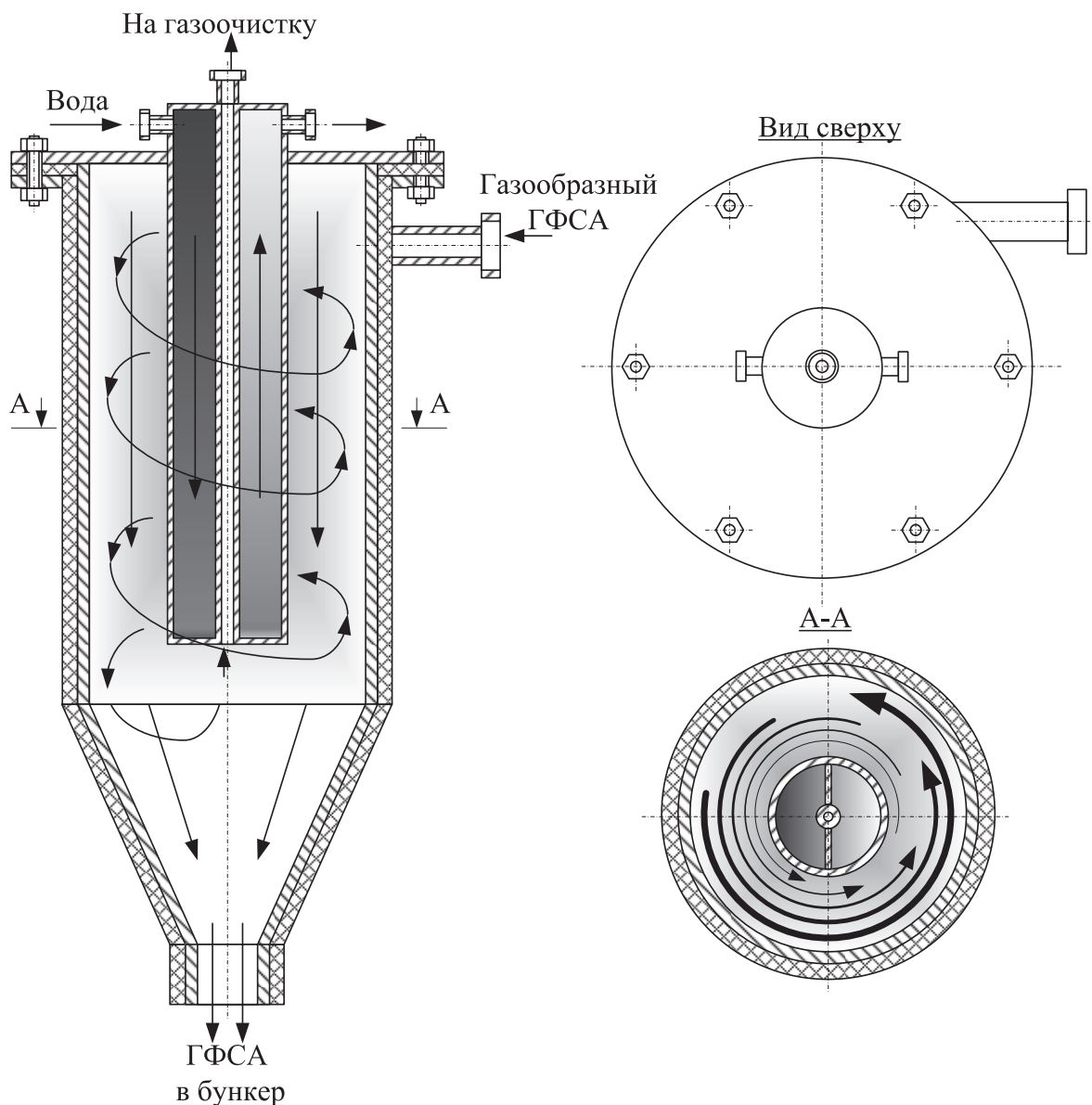


Рис. 5. Эскиз адвективного десублиматора циклонного типа

3. Разработана принципиально новая конструкция десублиматора – адвективный десублиматор циклонного типа. Предложенная конструкция десублиматора позволяет про-

водить в аппарате объемную десублимацию при отсутствии конвективного хладагента за счет формирования двух зон зародышеобразования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 73–76.
2. Муштаев В.И., Улянов В.М. Сушка дисперсных материалов. – М.: Химия, 1988. – 352 с.
3. Jesih A., Rahten A., Benkić P., Skapin T., Pejov L., Petrusovski V.M. The crystal and molecular structure of  $N_2H_5[M(N_2H_3COO)_3] \cdot H_2O$  (M=Co,Zn) isomorphous compounds – an X-ray crystallographic, vibrational spectroscopic and quantum-chemical study // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – P. 4482–4493.
4. Эннан А.А., Кац Б.М. Аддукты тетрафторида кремния // Успехи химии. – 1974. – Т. XLIII. – № 7. – С. 1186–1206.
5. Эннан А.А., Гаврилова Л.А., Гельмбольдт В.О. Дегидрофторирование комплексов тетрафторида кремния с азот- и кислородсодержащими донорными лигандами // Успехи химии. – 1986. – Т. LV. – № 9. – С. 1480–1494.

Поступила 20.03.2013 г.

UDC 544.3.01:661.689:661.686

## THE RESEARCH OF AMMONIUM HEXAFLUOROSILICATE DESUBLIMATION

A.S. Fedin, O.A. Ozherelyev, F.A. Voroshilov\*, A.S. Kantaev\*, T.V. Kostareva

Seversk Technological Institute

\*Tomsk Polytechnic University

The authors have studied the laws of ammonium hexafluorosilicate desublimation on a pilot production unit. The proposed explanation of desublimation was proved by a set of investigations of physical and mechanical properties of desublimated samples. The paper introduces the construction of the improved desublimator, cyclone type advective desublimator.

### Key words:

Ammonium hexafluorosilicate, sublimation purification, desublimation process.

### REFERENCES

1. Borisov V.A., Dyachenko A.N., Kantaev A.S. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010. 317, 3, pp. 73–76.
2. Mushtaev V.I., Ulyanov V.M. *Sushka dispersnykh materialov* (Dispersion material drying). Moscow, Khimiya, 1988. 352 p.
3. Jesih A., Rahten A., Benkič P., Skapin T., Pejov L., Petrusovski V.M. *J. Solid State Chem.*, 2004. 177, pp. 4482–4493.
4. Ennan A.A., Kats B.M. *Uspekhi khimii*, 1974. XLIII, 7, pp. 1186–1206.
5. Ennan A.A., Gavrilova L.A., Gelmboldt V.O. *Uspekhi khimii*, 1986. LV, 9, pp. 1480–1494.

УДК 546.79:615.849

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО НАНОКОЛЛОИДНОГО РАДИОФАРМПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В.С. Скуридин, Е.С. Стасюк, В.Н. Варламова, А.С. Рогов, В.Л. Садкин, Е.А. Нестеров

Томский политехнический университет

E-mail: sv51946@rambler.ru

Исследованы закономерности адсорбции  $^{99m}\text{Tc}$  (VII) на активированном гамма-оксиде  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что сорбционная емкость оксида по радионуклиду зависит от его кислотной обработки. Проведены исследования процесса восстановления  $^{99m}\text{Tc}$  (VII) до  $^{99m}\text{Tc}$  (IV) в присутствии двухвалентного олова Sn (II) с целью определения необходимого и достаточного его количества, которое обеспечивало бы полную «восстанавливаемость»  $^{99m}\text{Tc}$  в реакционной смеси. Проведено изучение процесса адсорбции восстановленного  $^{99m}\text{Tc}$  на наноразмерном порошке гамма-оксида алюминия, и разработана методика получения нанокolloидов  $^{99m}\text{Tc}$  (IV)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Проведены предварительные медико-биологические испытания препаратов  $^{99m}\text{Tc}$  (IV)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  на экспериментальных животных с целью определения функциональной пригодности для скинтиграфической визуализации лимфатических узлов.

### Ключевые слова:

Технеций-99м, наночастицы, коллоиды, радиофармпрепараты.

### Введение

В существующей мировой практике нанокolloидные препараты, меченные короткоживущим радионуклидом технецием-99м ( $^{99m}\text{Tc}$ ), достаточно широко используются для проведения диагностических исследований в онкологии, кардиологии, для обнаружения воспалительных заболеваний опорно-двигательного аппарата, нарушений анатомо-морфологической структуры при опухолях, циррозах, гепатитах и других заболеваниях.

Применение радиоактивных нанокolloидов в онкологии основано на возможности быстрого и эффективного выявления «сторожевых» лимфатических узлов (СЛУ), которые представляют собой первые лимфатические узлы, куда оттекает лимфа от злокачественной опухоли. Эти узлы, фильтруя афферент-

ную лимфу, становятся «капканом» для злокачественных клеток, поэтому их биопсия является объективным диагностическим критерием распространения злокачественного процесса. Оптимальным методом выявления областей локализации СЛУ является скинтиграфия или радиометрия с использованием меченных технецием-99м нанокolloидов [1].

Как правило, нанокolloидные препараты изготавливаются на основе соединений, образующих устойчивые гидрозоли. При этом решающим фактором успеха является не их химический состав, а размер наночастиц. Известно, например, что оптимальный размер частиц для проведения лимфосцинтиграфии составляет 20–100 нм. Такие частицы выводятся из тканей со скоростью, не позволяющей им проникать в кровяное русло. Напро-