

СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ДРОБИ ТИТАНА

А. А. Юхимчук, Р. К. Мусяев, А. Н. Голубков, Д. Т. Ситдииков,
М. В. Логинов, А. А. Кирдяшкин, Е. В. Буряк, В. В. Тихонов,
А. В. Бучирин, В. В. Балугев, А. В. Вертей, И. Л. Малков,
В. В. Попов, Е. В. Шевнин, А. Н. Дмитриенко, А. И. Гуркин

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.
arkad@triton.vniief.ru

Представлены результаты работ по разработке технологии серийного гидрирования дроби титана, описаны разработанные опытно-промышленные образцы установки гидрирования, позволяющей гидрировать за один цикл до 35 кг исходной титановой дроби. Отработана технология, по которой время гидрирования одной загрузки, составляет порядка 7 ч, а весь технологический цикл получения дроби титана гидрированной (ДГТ) не превышает 24 часов. Для контроля параметров ДГТ разработаны и аттестованы необходимое оборудование и методики и организована серийная лаборатория по наработке ДГТ.

Введение

Ядра легких элементов, в первую очередь, водород являются эффективными замедлителями нейтронов и широко используются в системах биологической защиты ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Поэтому гидриды металлов с высоким содержанием водорода и высокой термической стойкостью являются перспективными материалами для использования в этом качестве [1]. Из-за высокого содержания H_2 гидрид титана считается одним из наиболее эффективных материалов радиационной защиты, но изделия из гидрида, полученного методом порошковой металлургии, не обладают достаточной термической стойкостью и имеют недостаточно высокую температуру диссоциации, что требует их очехловки [1]. Поэтому предпочтение отдается так называемым компактным гидридам – гидридам в виде беспористых изделий достаточно большого размера, где удельная поверхность, через которую происходит газообмен, снижена. Такие гидриды имеют более высокие коррозионную стойкость и температуру эксплуатации [2]. Однако получение компактного гидрида титана не отличается простотой. Из-за изменения плотности в процессе поглощения водорода при обычно применяемых способах синтеза гидридов происходит их растрескивание. Это приводит к снижению объемной плотности гидрида и его термической стойкости. Показано, что при наличии в гидриде титана трещин скорость его окисления при 400 °С в ~ 2 раза выше, чем для гидрида без трещин [2]. Поэтому разрабатываются специальные методы получения образцов гидрида

титана, в которых трещины отсутствуют или их количество сведено до минимума. По этой же причине содержание водорода в титане обычно ограничивается величиной 3,15–3,6 % масс.

В 2013–2014 гг. в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» была проведена работа [3], целью которой являлась разработка нескольких технологий получения компактного гидрида титана на основе титановой дроби и выбор наиболее пригодной для промышленного использования. По результатам проведенного сопоставительного анализа преимуществ и недостатков рассмотренных технологий получения ДГТ, для промышленного использования была рекомендована технология гидрирования при постоянной температуре титана и подаче чистого водорода, а не смеси водород + гелий [3]. Однако, несмотря на некоторые недостатки, для серийного изготовления ДГТ предполагалось рассмотреть технологию гидрирования смесью гелий + водород, прокачивая смесь через теплообменник и тем самым снимая избыточное тепловыделение при гидрировании.

Таким образом, целями и задачами данной работы являлись разработка опытно-промышленного образца установки компактного гидрирования дроби титана и отработка оптимального технологического процесса гидрирования в условиях серийного производства, а также разработка и аттестация необходимого оборудования и методик для контроля параметров ДГТ на соответствие требованиям ТУ, к которым относятся:

- массовая доля H_2 в Ti в пределах $3,15 \div 3,6$ %;
- насыпная плотность для ДГТ всех марок – не менее $2,3$ г/см³;
- гранулометрический состав: для ДГТ1 – $0,2-0,63$ мм; для ДГТ2 – $0,63-1,6$ мм; для ДГТ3 – $1,6-2,5$ мм.

Исходная дробь титана (ДТ) изготавливалась на ОАО «Композит» методом центробежного распыления. Использовалась дробь трех фракционных составов: $0,2-0,5$ мм, $0,5-1,5$ мм, $1,5-2,5$ мм.

1. Опытно-промышленные образцы установок гидрирования

На рис. 1 представлен общий вид опытно-промышленного образца установки гидрирования. Установку условно можно разделить на три части: газовакуумная система, печной блок и автоматизированная система контроля и управления (АСКУ).

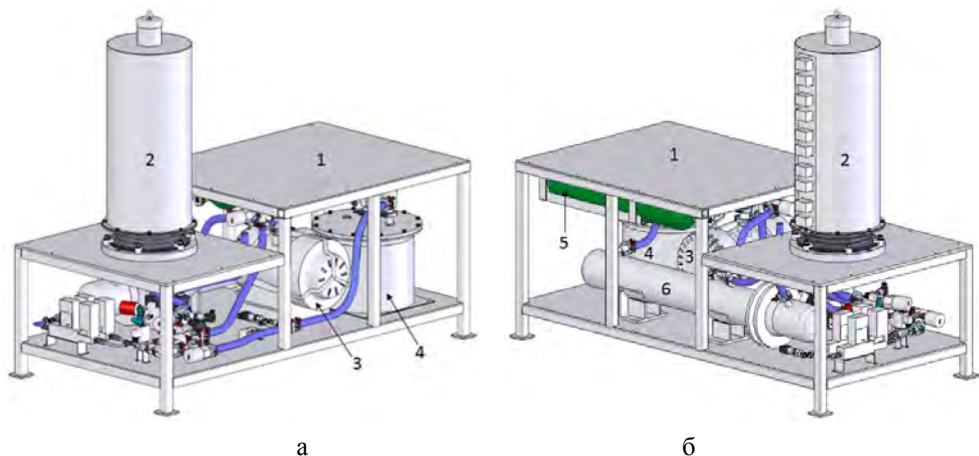


Рис. 1. Общий вид установки гидрирования, (а) – вид спереди, (б) – вид сзади: 1 – каркас установки, 2 – печной блок, 3 – форвакуумный насос, 4 – герметичный контейнер с побудителем потока газа (воздуходувкой), 5 – буферная емкость, 6 – теплообменник

1.1. Печной блок

Печной блок установки состоит из аппарата гидрирования и нагревателя. Аппарат гидрирования включает в себя съемный цилиндрический колпак и фланец, стационарно установленный на крышцу каркаса установки. На фланце смонтированы: системы подвода и отвода газа, система водяного охлаждения, элементы ввода в аппарат терморпар, экраны тепловой защиты, а также сборка тарелок, в которые загружается ДТ. Структура печного блока показана на рис. 2 и 3. Первоначально рассматривалось два варианта исполнения печного блока, отличающиеся нагревательными элементами и колпаком аппарата.

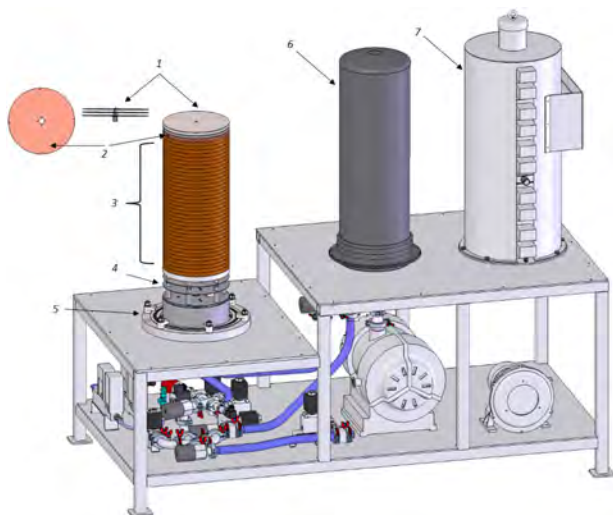


Рис. 2. Структура печного блока: 1 – теплоотражающий экран, 2 – теплоотводящий фланец, 3 – сборка из 35 тарелок для загрузки дробы, 4 – экран тепловой защиты, 5 – фланец, 6 – съемный цилиндрический колпак, 7 – нагреватель

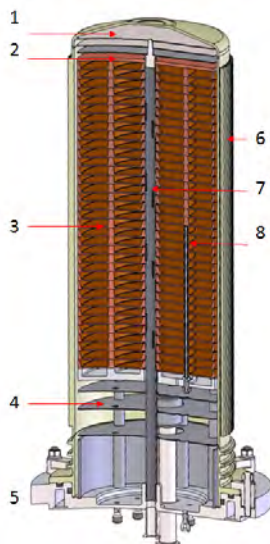


Рис. 3. Структура печного блока в разрезе (без нагревателя): 1 – теплоотражающий экран, 2 – теплоотводящий фланец, 3 – сборка из 35 тарелок для загрузки дробы, 4 – экран тепловой защиты, 5 – фланец, 6 – съемный цилиндрический колпак, 7 – центральный газоввод, 8 – канал для термопары

1.2. Выбор нагревателя

В процессе отработки печного блока предполагалось использовать два типа нагревателей. На рис. 4,а изображен нагреватель, изготовленный на основе пяти кольцевых керамических нагревателей (далее ККН) производства фирмы «Номакон», мощностью 4,5 кВт. На рис. 4,б изображен электронагреватель инфракрасный туннельный ЭИТ-1123,5-22,8/380-Т8 (далее ЭИТ) производства фирмы ОДО «Евролиния» (г. Минск). В качестве нагревательных элементов используются 48 инфракрасных излучателей суммарной мощностью 22,8 кВт. ЭИТ позволяет независимо управлять восемью зонами нагрева. Блок управления соединен с ЭИТ жестко закрепленным многожильным кабелем длиной 3,5 метра.

В процессе отработки технологического процесса существенных отличий в скорости разогрева аппарата гидрирования при использовании ЭИТ и ККН не наблюдалось. Дальнейшую технологическую отработку проводили с использованием ККН, поскольку при использовании ЭИТ, столкнулись с некоторыми трудностями:

1) существенно большие габариты и вес ЭИТ по сравнению с ККН. Отсутствие возможности отсоединения блока управления затрудняет процесс обслуживания аппарата гидрирования и требуют более сложных и дорогих конструктивных решений при использовании подъемных механизмов. Незащищенная поверхность инфракрасных нагревателей ЭИТ (рис. 4,б) требует

особой осторожности при использовании ЭИТ во время всего технологического процесса гидрирования;

2) для ускорения технологического процесса необходимо снимать избыточное тепло с колпака аппарата, это ускоряет процесс гидрирования примерно в два раза. В ККН это достаточно просто реализуется с помощью обдува колпака аппарата воздухом через отверстия в печном блоке. Повторить подобное технологическое решение на ЭИТ намного сложнее, ввиду высокой чувствительности инфракрасных излучателей к перепадам температуры. Это потребует существенной доработки конструкции печного блока, что экономически нецелесообразно.



а



б

Рис. 4. Печи нагрева: (а) – с кольцевыми керамическими нагревателями (печь в сборе), (б) - электронагреватель инфракрасный туннельный с блоком управления и кабелем

1.3. Выбор материала тарелок для загрузки дробы

На этапе разработки установки проводились тепловые расчеты с учетом протекания реакции гидрирования. На основании этих расчетов в качестве материала для тарелок была выбрана медь, поскольку она обладает большой теплопроводностью, что способствует равномерному распределению тепла в объеме гидрируемого материала.

Однако, при отработке процесса гидрирования были выявлены проблемы, связанные с материалом тарелок:

- в процессе гидрирования дробь «пригорает» к медным тарелкам;
- медные тарелки деформируются и после нескольких технологических циклов растрескиваются.

В итоге были изготовлены тарелки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, при использовании которых указанные выше недостатки отсутствуют.

1.4. Газовакуумная система

Газовакуумная система установки предназначена для вакуумирования коммуникаций установки и баллонных постов, а также подачи в аппарат с заданной скоростью необходимого количества водорода (либо водородогелиевой смеси).

На рис. 5 представлена первоначальная схема газовакуумной части установки.

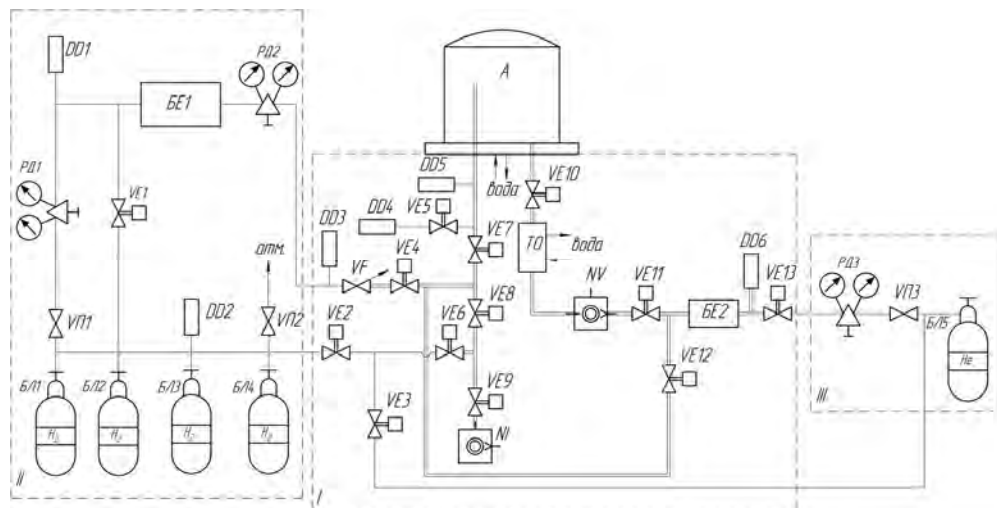


Рис. 5. Схема газовакуумной части установки гидрирования дробы: I - коммуникации аппарата гидрирования, II - водородный баллонный пост, III - гелиевый баллонный пост, А - аппарат гидрирования, PД1, PД2, PД3 - редуктор, БЕ1, БЕ2 - буферная емкость, VП1 - VП3 - клапан ручной, VE1 - VE13 - клапан электромагнитный, VF - регулятор потока, NI - насос форвакуумный, NV - побудитель потока газа (воздуходувка), DD1 - DD6 - датчик давления, БЛ1-БЛ5 - баллон газовый

1.5. Автоматизированная система контроля и управления технологическим процессом гидрирования

Автоматизированная система контроля и управления предназначена для сбора информации о состоянии узлов установки (регистрация температуры, давления, потока газа, потока воды в системе охлаждения, положение электромагнитных и пневматических клапанов), обработки и отображения регистрируемых параметров, а также для управления элементами установки (нагревателями, электромагнитными и пневматическими клапанами, регулятором расхода газа, подъемными механизмами, форвакуумным насосом и побудителем потока газа) по команде оператора или в автоматическом режиме по определенному алгоритму, также система обеспечивает блокировки управляющих сигналов в случае превышения критических параметров (температура, давление) и при отсутствии достаточного потока воды в системе охлаждения. Блок схема АСКУ представлена на рис. 6. Программное обеспечение АСКУ базируется на пакете CRW32.

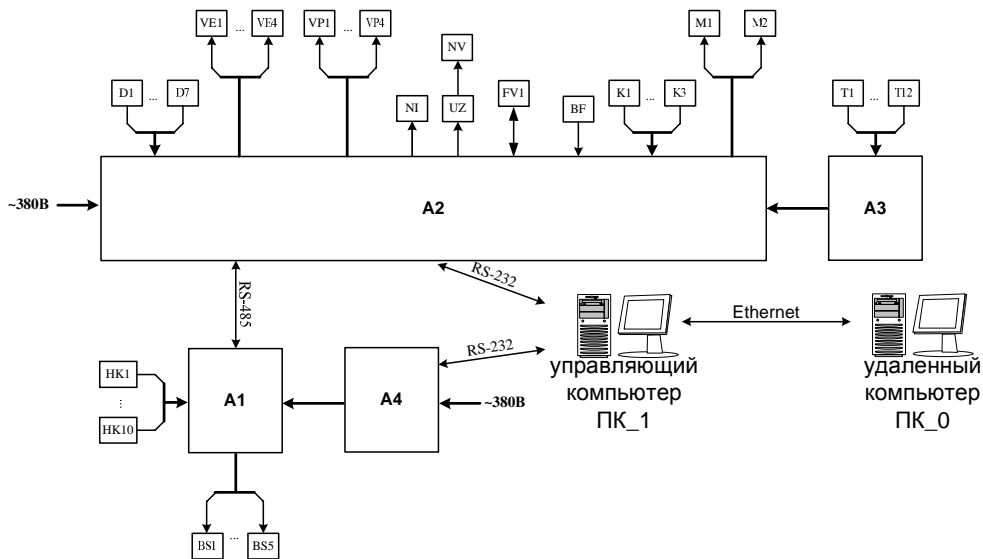


Рис. 6. Блок-схема АСКУ: А1 – блок печной; А2 – блок регистрации и управления; А3 – блок термопарный; А4 – блок управления силовой; ПК_1 – управляющий компьютер; ПК_2 – удаленный компьютер; D1...D7 – датчики давления; VE1...VE4 – вентили электромагнитные; VP1...VP4 – вентили пневматические; NI – насос форвакуумный; UZ – частотный преобразователь; NV – воздуходувка; FV1 – регулятор расхода газа; BF – датчик скорости течения жидкости; K1...K3 – концевые выключатели; M1, M2 – электроприводы; T1...T12 и HK1...HK10 – термопары типа хромель алюмель; BS1...BS5 – нагреватели кольцевые керамические

2. Отработка режимов гидрирования титановой дроби

2.1. Прокачной режим гидрирования

Поскольку в процессе гидрирования полной загрузки дроби титана (30–40 кг) происходит большое тепловыделение, отработку режимов гидрирования начали с так называемого прокачного режима [3], при котором гидрирование осуществляется водородогелиевой смесью (ВГС) с содержанием $H_2 \sim 10\%$ при непрерывной прокачке этой смеси через теплообменник. Для реализации этого режима в первоначальной схеме газовакуумной системы установки присутствовали побудитель потока газа (воздуходувка) и теплообменник. Воздуходувка устанавливалась в герметичном контейнере и служила для создания потока ВГС с заданной скоростью.

После прохождения через аппарат гидрирования, нагретая газовая смесь (обедненная по водороду) поступала в теплообменник для охлаждения, при этом охлаждение самого теплообменника осуществлялось непрерывным потоком воды.

При отработке данного режима гидрирования были выявлены некоторые сложности. В частности оказалось, что после поглощения водорода дробью оставшийся гелий скапливается в объеме тарелки и препятствует прохождению через дробь новой порции смеси, обогащенной водородом. Этому способствует форма тарелки со сплошными стенками и сплошным дном, препятствующая

обновлению газовой смеси в объеме, содержащем дробь. В итоге, процесс гидрирования прекращался после поглощения дробью первых ~10 % водорода от требуемого количества. Возобновление процесса гидрирования требовало вакуумирования аппарата и подачи новой порции смеси.

В результате отработки режимов было принято решение отказаться от гидрирования ВГС и перейти к гидрированию при постоянной температуре и циркуляции чистого водорода. Предполагалось, что при прокачке чистого водорода через теплообменник будет происходить эффективный отвод избытка тепла. Однако отвод тепла оказался недостаточным, поскольку большую часть времени процесса гидрирования давление водорода в системе не превышало 1 бар. Недостаток конвективного переноса тепла приводил к перегреву воздухоудовки и снижению эффективности охлаждения прокачиваемого газа.

2.2. Тупиковый режим гидрирования

С учетом вышесказанного был сделан выбор в пользу метода гидрирования при постоянной температуре и непрерывной подаче водорода в аппарат гидрирования. В этом случае воздухоудовка и теплообменник в составе газовакуумной системы установки были не нужны, это упрощало саму установку и процесс гидрирования. Окончательная газовакуумная схема установки приведена на рис. 7.

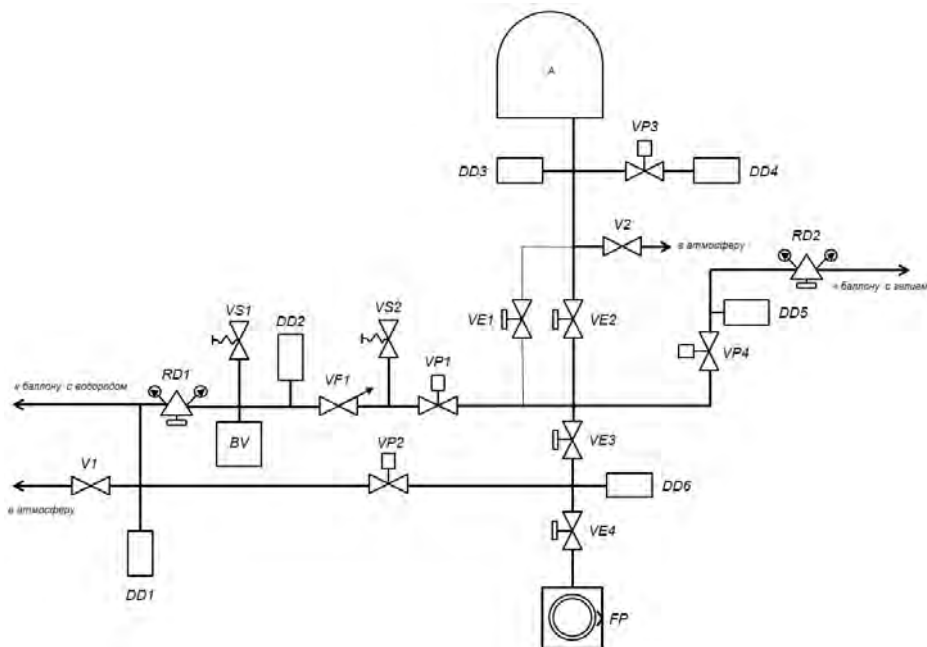


Рис. 7. Окончательная схема газовакуумной части установки гидрирования дробы: А – аппарат гидрирования, V1, V2 – вентиль ручной Swagelok SS-41GS1, RD1, RD2 – редуктор, BV – буферная емкость, VS1, VS2 – клапан предохранительный Swagelok SS-RL 3S, VP1, VP2, VP3, VP4 – клапан пневматический SW-6LVDPVR4-P-C, VE1, VE2, VE3, VE4 – клапан электромагнитный Vat series 26, VF1 – регулятор потока Flowmeter GFC37, FP – насос форвакуумный Voc Edwards XDS35i, DD1, DD2, DD3, DD4, DD5, DD6 – датчик давления

Кроме этого так же был разработан подъемный механизм для снятия печного блока и колпака аппарата гидрирования. Окончательный вариант опытно-промышленного образца установки гидрирования представлен на рис. 8.

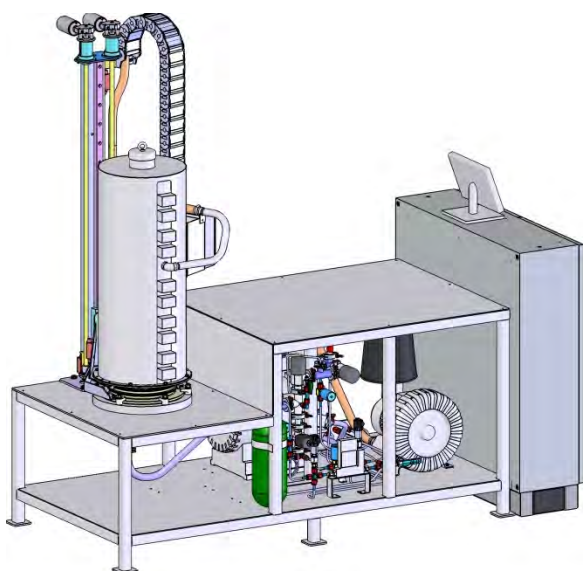


Рис. 8. Окончательный вариант опытно-промышленного образца установки гидрирования

2.3. Выбор скорости подачи газа при тупиковом режиме

Согласно отработанной технологии [3], температура гидрирования должна быть в диапазоне от 580 до 638 °С, при этом, в случае проведения процесса при температурах 600÷620°С для получения качественной ДГТ может использоваться скорость подачи газа на первой стадии гидрирования до ~180 мл/(г Тi час) и 80÷140 мл/(г Тi час) на второй стадии (после начала фазового перехода $\beta \rightarrow (\beta+\gamma)$ системы Ti-H). При этом процесс гидрирования с использованием максимальных потоков газа можно сократить до 1,5 ч.

В отличие от исследовательских стендов масса загрузки (35 кг) в установку гидрирования на несколько порядков превышает массу исследуемых образцов (15÷20 г), поэтому масштабный фактор с учетом сниженной теплопроводности дроби с насыпной плотностью не позволяет эффективно стабилизировать температуру по всему рабочему объему аппарата, что приводит к ограничению сверху величины подачи потока водорода. Для предотвращения локального перегрева было решено ограничить максимальный поток водорода, подаваемый в рабочий объем, до 80 мл/(г Тi час) (~45 л/мин на регуляторе потока, калиброванном по водороду), а водород подавать с периферийной области объема аппарата. С учетом высокой инерционности прогреваемого рабочего объема аппарата начальную подачу водорода в установку необходимо проводить ступенчато, начиная с 5 л/мин и повышая поток каждые 4–5 мин на 5 л/мин до максимального значения. Так как максимальное значение (45 л/мин) потока водорода не превышает допустимые потоки на разных стадиях гидри-

рования (см. выше), то данное значение потока газа следует сохранять и при повышении давления в рабочем объеме вплоть до 1,5 бар.

Дальнейшее повышение давления при гидрировании связано с уменьшением скорости поглощения водорода титаном, поскольку текущее состояние системы Ti-H приближается к равновесному [2], где скорость поглощения равна нулю. По мере увеличения давления более 1,5 бар, необходимо снижать скорость подачи водорода, чтобы не превысить значения давления 1,7 бар. Снижение скорости подачи водорода на конечной стадии гидрирования приводит к увеличению времени работы аппарата и снижению тепловыделения. Поэтому, для сохранения температурного режима было необходимо регулировать тепловые потоки. На разработанной установке для данных целей используется воздушный обдув печного блока.

При достижении требуемого значения суммарного количества водорода, которое необходимо подать в рабочий объем для получения требуемого газосодержания, подача газа прекращается. После прекращения подачи водорода и проведения изотермической выдержки аппарата при температуре 600–620 °С давление в рабочем объеме будет снижаться вплоть до равновесного (~500–800 мбар в зависимости от требуемой степени насыщения и температуры аппарата). Полученное время гидрирования, таким образом, составляет 7–9 ч, что с учетом времени активации дробы, температурной выдержки и остывания аппарата укладывается в суточный цикл работы.

2.4. Отработка температурного режима установки

Работы по оптимизации и отработке температурного режима установки проводились в два этапа. Ниже описаны оба этапа и полученные результаты.

После монтажа установки проводилась отработка режимов работы установки. В результате первых пробных пусков было установлено следующее:

- разброс температур внутри аппарата выше расчетного;
- необходима замена материала тарелок;
- необходимо внешнее охлаждение колпака аппарата;
- количество тепла, выделяемого при гидрировании, недостаточно для поддержания стабильной температуры внутри аппарата при снятых нагревателях;
- для компенсации тепловых потерь в процессе гидрирования необходимо включать нагреватели, расположенные в разных частях аппарата.

Главной проблемой стало отсутствие возможности внешнего охлаждения колпака аппарата, что приводило к перегреву и вынуждало устанавливать низкую скорость подачи водорода, это в свою очередь неизбежно увеличивало время процесса гидрирования до 15–20 ч. Для решения этой задачи был реализован обдув аппарата.

На рис. 9 приведены изображения внутреннего кожуха печного блока, доработанного для охлаждения потоком воздуха в середине.

В дальнейшем исследовании качества ДГТ, полученной в различных технологических циклах, позволили сделать выводы, что температурный диапазон изготовления ДГТ может быть несколько расширен, а скорость подачи водорода увеличена. Это привело к разработке технологического процесса, в котором подача водорода постоянна и находится на уровне 45 литров в минуту



Рис. 9. Модифицированная система обдува внутреннего кожуха печного колпака: 1 – рассека- тель потока воздуха, 2 – воздушный канал, 3 – отверстия для прохождения воздуха

и регулируется только в начале и конце этапа гидрирования, а обдув осуществляется в середине. При этом, время этапа гидрирования составляло порядка 7 ч, температура гидрирования находилась в несколько расширенном диапазоне (530–620 °С).

3. Оптимальный технологический процесс

В ходе отработки режимов установки по гидрированию ДТ были выработаны следующие рекомендации к технологическому процессу:

1) Подготовка к процессу гидрирования. В нее входят – вакуумирование внутренних объемов аппарата, нагрев, активация ДТ в течение 3 ч со стабилизацией температуры внутри аппарата на уровне 600 °С.

2) Проведение гидрирования, при этом:

– подача водорода равномерно нарастает за 30–40 мин с 0 до 45 литров в минуту;

– порядка 4 ч подача водорода составляет 45 литров в минуту до достижения давления в автоклаве порядка 1,6 бар. (но не более 1,7 бар), производится обдув печного блока воздухом в середине;

– во время гидрирования температура в аппарате поддерживается на уровне 580–620 °С (реже 560–640 °С).

– стадия донасыщения гидрида – подача водорода снижается равномерно на 5 литров в минуту при достижении давления в аппарате порядка 1,6 бар (но не более 1,7 бар) до 8–10 литров в минуту;

– стадия выравнивания степени насыщения – выдержка аппарата в течение 1 ч в изотермических условиях без подачи газа.

3) Охлаждение аппарата. При охлаждении поднимается блок нагревателей, за счет свободной конвекции воздуха аппарат охлаждается. Когда давление водорода внутри аппарата снижается до ~400 мбар производится подача гелия в аппарат до давления 1,6–1,7 бар для более быстрого остывания аппарата за счет конвективного переноса тепла, дальнейшее остывание аппарата происходит за счет свободной конвекции воздуха на его поверхности.

Таким образом, в соответствии с этими рекомендациями, полный технологический цикл получения ДГТ занимает порядка 16–17 ч. Однако с учетом операций загрузки и выгрузки ДГТ, а также режима работы предприятия выбран 24-часовой цикл изготовления ДГТ. На основе рекомендаций по построению технологического процесса была разработана технологическая инструкция на изготовление и контроль дробы титана гидрированной.

4. Контроль качества конечной продукции и создание измерительной лаборатории

Согласно требованиям ТУ должны контролироваться следующие параметры ДГТ:

- насыпная плотность ДГТ;
- гранулометрический состав;
- массовая доля водорода в титане.

Гранулометрический состав ДГТ и насыпная плотность определялись в соответствии с требованиями ГОСТ 18318-94 и ГОСТ 19440-94, соответственно.

Для определения массовой доли водорода в титане (газосодержания) с точностью, заявленной в ТУ, разработана установка «Анализатор газосодержания АГС», разработана и аттестована методика измерения «Водород. Измерение массовой доли в титане волюмометрическим методом». Методика позволяет определить массовую долю водорода в титане с относительной суммарной погрешностью 0,97 %.

Выводы

В результате проведенных работ:

1. разработан опытно-промышленный образец установки гидрирования дробы титана;

2. отработан оптимальный технологический процесс серийного производства ДГТ;
 3. разработана автоматизированная система контроля и управления (АСКУ) процессом гидрирования;
 4. разработана и изготовлена инфраструктура для ввода в эксплуатацию опытно-промышленных образцов установок гидрирования дробы титана;
 5. организована и аттестована серийная лаборатория по изготовлению ДГТ.
- Масса одной загрузки установки составляет 35 кг титановой дробы. При оптимальных параметрах технологического процесса время гидрирования составляет порядка 7 ч. Весь технологический цикл получения ДГТ по ТУ не превышает 24 ч. В 2014 году на двух установках было наработано 3 тонны ДГТ.

Список литературы

1. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973.
2. Борисовский А. Ф., Малюков Е. Е., Моломин В. И. и др. Некоторые свойства компактного гидрида титана как материала радиационной защиты // Сборник докладов VIII International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides”, ICHMS’2003. P. 384–387.
3. Голубков А. Н., Юхимчук А. А., Мусяев Р. К. и др. Разработка технологии получения гидрированной дробы титана // Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов “Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM’14”. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2015. С. 277–283.
4. Брынза А. П., Патрушева А. Г., Кулик Л. Я. и др. Синтез и металлография сплавов системы титан-водород. Вопросы химии и химической технологии. Харьков: Вища школа, 1973. С. 31.
5. Жарков Ю. А., Рудских В. В., Левченкова О. Н. и др. Исследование процесса гидрирования дробы титана при пониженном давлении. Доклад на сайте “www.chmz.net/actual/2014-03-13/13/14.pdf”