

УДК 621.7/9:669.296.004.67.72.001.4

Т.Б. Янко ⁽¹⁾, зав. лабораторієюА.В. Карпенко ⁽²⁾, асистент

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И РАФИНИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЯ

⁽¹⁾ ГП «Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана», г. Запорожье⁽²⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

Розглянуто способи одержання металевого цирконію, а також методи рафінування чорного цирконію. Встановлено, що магнієтермічний спосіб дозволяє одержувати губчастий цирконій досить високої чистоти.

Ключові слова: металевий цирконій, технології його одержання, чорний цирконій, його рафінування

Рассмотрены способы получения металлического циркония, а также методы рафинирования черного циркония. Установлено, что магниетермический способ позволяет получить губчатый цирконий достаточно высокой чистоты.

Ключевые слова: металлический цирконий, технологии его получения, черновой цирконий, его рафинирование

The methods of metallic zirconium receipt and also methods of affinage of crude zirconium have been considered. It is revealed that a magnesiumthermic method allows to get spongy zirconium of enough highpurity.

Keywords: metallic zirconium, technologies of its receipt, crude zirconium, its affinage

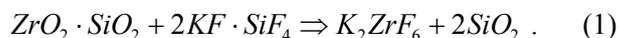
Известно, что по запасам цирконийсодержащего рудного сырья Украина занимает одно из ведущих мест в мире [1]. В связи с этим целесообразным является создание в стране полного цикла производства циркония.

Технологии получения циркония характеризуются большой сложностью и требуют специального подхода, а также тщательного изучения. Среди основных методов получения данного металла, имеющих промышленное значение, следует выделить метод электролиза, восстановление соединений фторидов циркония кальцием и восстановление хлоридов циркония магнием. Для получения высокочистого циркония используют электролитическое или йодидное рафинирование [2].

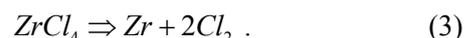
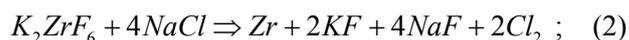
Метод получения циркония электролизом. Данный метод известен давно, однако сложность аппаратного оформления и значительные энергетические затраты усложняют его широкое внедрение. Промышленное применение имеют электролиз комплексных фторидов циркония, электролиз хлоридов циркония, а также электролиз в солевых хлоридно-фторидных системах.

В технологии электролиза хлоридов циркония в качестве сырья используют его тетрахлорид ($ZrCl_4$), получаемый хлорированием смеси циркона ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) и графита соединениями $SiCl_4$, $TiCl_4$ или $AlCl_3$.

При получении исходного сырья для электролиза K_2ZrF_6 выполняют разложение циркона по реакции:



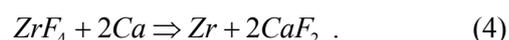
Основными реакциями процесса электролиза с использованием хлоридно-фторидных растворов служат нижеприведенные [3]:



По завершении электролиза катодный продукт, содержащий 30...50 % кристаллического порошка циркония, перерабатывают вакуумнотермическими методами, после чего отмытый порошок подвергают сушке.

Основными недостатками методов электролиза служат невысокое качество циркония по содержанию большинства вредных примесей, сложность аппаратного оформления технологического процесса, значительные расходы на электроэнергию, а также существенные выбросы вредных соединений фтора и хлора в процессе производства.

Восстановление фторидов циркония кальцием. Технология получения пластичного кальциетермического циркония в промышленном масштабе Украины была освоена на ГНПП «Цирконий». Указанное производство основано на реализации кальциетермического восстановления тетрафторида циркония по реакции:

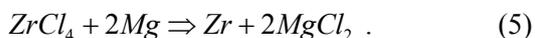


В качестве восстановителя используют кальций в виде стружки, очищенной от примесей, в первую очередь от азота.

При реализации процесса восстановления фторидов циркония кальцием в реактор загружают необходимые компоненты, осуществляют предварительный подогрев шихты до необходимой температуры и выполняют «запал» реакции. Продукты реакции (слиток черного циркония и шлак) извлекают из печи и разделяют механическим путем. Слиток черного циркония подвергают отмыванию азотной кислотой, промыванию водой и сушке. Далее его направляют на электронно-лучевой переплав для рафинирования от металлических примесей и получения слитка, пригодного для переработки на заготовки под прокат.

Преимуществами данного метода являются относительная простота технологического процесса и низкое содержание гафния (< 0,01 %), что отвечает общепринятым мировым стандартам, а также возможность получения сплавов циркония непосредственно в процессе восстановления. Среди недостатков следует отметить высокую себестоимость продукции из-за использования дорогих реагентов, в частности кальция, который не производят в Украине, а также использование в процессе восстановления вредных соединений фторидов.

Восстановление хлоридов циркония магнием. В основе данного процесса лежит реакция:



Технология предусматривает хлорирование циркона, разделение хлоридов циркония и гафния, восстановление тетрахлорида циркония, очистку продуктов восстановления вакуумной сепарацией, вакуумную обработку губчатого циркония и его переработку на товарный продукт.

Разделение циркония и гафния является необходимым для обеспечения минимального содержания в активной зоне материалов с повышенным коэффициентом захвата нейтронов, так как для гафния поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов значительно выше, чем для циркония. Промышленных масштабов достигли три метода разделения циркония и гафния: метило-бутилкетонный [4], экстракционная дистилляция [5] и мелкая кристаллизация солей циркония и гафния [6].

Одним из сложных моментов технологии восстановления тетрахлорида циркония магнием является его подача в реактор. Известны различные способы питания реактора тетрахлоридом циркония [7-9]. Основным из них является подача порошкообразного тетрахлорида циркония в испаритель, а затем передача его в виде пара в реактор восстановления. При этом имеет место частичный гидролиз порошка тетрахлорида циркония, налипание и зависание его в системах питания. Такой способ пи-

тания значительно усложняет конструкцию реактора восстановления, а также снижает производительность процесса. В Институте титана предложены новые технические решения конструктивного оформления аппарата восстановления, а также способа его питания тетрахлоридом циркония [10,11], которые повышают производительность процесса и позволяют получать губчатый цирконий высокого качества за счет усовершенствования подготовки порошка тетрахлорида циркония к загрузке в испаритель. В частности, порошок тетрахлорида циркония перед подачей в испаритель уплотняют в гранулы или таблетки необходимых размеров. После нагрева и испарения пары тетрахлорида циркония подают с регулируемой скоростью в реактор, где происходит процесс его восстановления магнием при температуре около 800 °С.

Блок губчатого циркония в реакторе формируется в результате совместного протекания процессов восстановления тетрахлорида циркония и образования циркония и хлорида магния, кристаллизации и спекания циркония в среде жидких магния и хлорида магния.

Для разделения продуктов реакции восстановления применяют вакуумную сепарацию реакционной массы при температуре около 1000 °С. При данной температуре и низком давлении магний и его хлорид испаряются из блока губчатого циркония, а затем конденсируются в холодной зоне аппарата сепарации. По завершении вакуумной обработки губчатый цирконий выгружают из аппарата и измельчают до товарных фракций.

Качество губчатого циркония, получаемого по магниетермической технологии, по сравнению с цирконием, изготовленным по различным технологиям (табл. 1), уступает цирконию, подвергнутому йодидному рафинированию, однако является приемлемым для использования в сплавах без дополнительной очистки. Кроме того, результаты технико-экономического анализа показали, что себестоимость циркония, полученного по технологии магниетермического восстановления тетрахлорида циркония, меньше, а процесс получения – более быстрый с обеспечением значительного энергосбережения [12].

Технологии рафинирования циркония. Рафинирование циркония применяют для очистки некондиционного загрязненного металла, переработки отходов циркония и его сплавов, а также при производстве циркония из черного металла, полученного дешевым способом.

В промышленных условиях используются методы электролитического и йодидного рафинирования [13]. Процесс электролитического рафинирования незначительно отличается от производства циркония электролизом. Разница заключается в уровне температуры для данных процессов и более

высоких требованиях, предъявляемых к электролизерам, а также чистоте применяемых материалов. Исходный загрязненный металл используют в качестве растворимого анода. При электролизе более электроположительные, по сравнению с основным

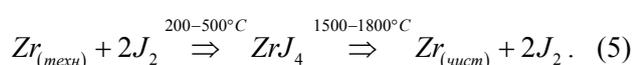
металлом, примеси остаются в анодном шламе, а более электроотрицательные – накапливаются в электролите. Очищенный цирконий осаждается на катоде.

Таблица 1 – Химический состав циркония, переработанного по различным технологиям

Элемент	Технология получения			
	Массовая доля примесей, % мас.			
	Магнийтермическое восстановление	Метод электролиза	Кальциетермическое восстановление	Иодидное рафинирование
Азот	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Алюминий	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Бериллий	—	—	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Бор	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Вольфрам	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
Гафний	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Железо	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Кадмий	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Калий	—	—	$4,0 \cdot 10^{-3}$	—
Кальций	—	—	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Кислород	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$(8...12) \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Кобальт	$2,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
Кремний	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Литий	—	—	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Магний	$2,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
Марганец	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Медь	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Молибден	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Никель	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Свинец	—	—	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Титан	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Углерод	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Уран	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
Фтор	—	—	$3,0 \cdot 10^{-3}$	—
Хлор	—	—	$3,0 \cdot 10^{-3}$	—
Хром	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Методом йодидного рафинирования или методом Ван-Аркеля (методом транспортных реакций) получают высокочистый цирконий. Черновой металл в вакуумированном аппарате нагревают до температуры, обеспечивающей достаточную скорость насыщения его йодом. При этом образующийся тетраидрид циркония переходит в газовую фазу, переносится к накаливаемой вольфрамовой нити и на ее поверхности, нагретой до температуры 1200...1300 °С, диссоциирует на йод, возвращаемый на йодирование черного металла, а также металл, осаждаемый на нити.

Процесс йодидного рафинирования описывается схемой:



Такой способ является эффективным методом очистки циркония от примесей, которые не образуют летучих соединений с йодом в условиях проведения рафинирования циркония, в частности от таких примесей, как кислород и азот, которые спо-

собствуют хрупкости металла. В качестве исходного материала используют металл высокой степени чистоты, так как при переработке некоторые металлические примеси остаются в том же количестве, что и в исходном металле.

Магнийтермический губчатый цирконий содержит значительное количество примесей, как газообразных, так и связанных с процессом получения металла (магний, хлорид магния и другие). Рафинирование очищенного магнийтермического циркония электронно-лучевой плавкой [14] позволяет значительно снизить содержание алюминия, железа, кремния, магния, марганца, меди, титана и получить цирконий высокой чистоты.

Выводы. Анализ вышеприведенных методов показывает, что получение наиболее чистого циркония возможно методами электролитического и йодидного рафинирования. Однако указанные технологии характеризуются достаточно высокими расходными коэффициентами и сложностью выполнения. Кроме того, их реализация требует наличия исходного черного металла. В то же время тех-

нология магнийтермического восстановления тетраоксида циркония позволяет получать цирконий достаточно высокого качества. При этом себестоимость полученного циркония меньше, а процесс более быстрый со значительным энергосбережением. Учитывая это, а также направленность мирово-

го производства циркония на использование хлорной технологии, становится очевидным, что с магнийтермической технологией получения циркония должно быть связано развитие производства данного металла в Украине.

Библіографічний список

1. **1ZNA7 Special Topic Report-2007** – Welding of Zirconium Alloys [Text] // Advanced Nuclear Technology International, Krongjutarvagen 2C, SE-73 0 50. – Skultuna, 2007.
2. **Цегельник, Э.** Смокинг для урана [Текст] / Э. Цегельник // Атомная энергетика. – 2005. – № 17. – С. 30-32. – Библиогр.: с. 32.
3. **Ажажа, В. М.** Цирконий и его сплавы : технологии производства, области применения – обзор [Текст] / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко и др. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1997. – 98 с. – Библиогр.: с. 97-98. – 100 экз.
4. **Stephens, W. W.** Extractive Metallurgy of Zirconium - 1945 to the Present [Text] / W. W. Stephens // Zirconium in the Nuclear Industry : Sixth International Conference. – American Society for Testing and Materials, 1984. – P. 5-36. – Bibliog.: p. 35-36.
5. **Moulin, L. Brun.** New Process for Zirconium and Hafnium Separation [Text] / L. Moulin, P. Thouvenin, P. Brun. // Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth International Conference. – American Society for Testing and Materials, 1984. – P. 37-44. – Bibliog.: p. 44.
6. **Sajin, N. P.** Separation of Hafnium from Zirconium and Production of Pure Zirconium Dioxide [Text] / N. P. Sajin, E. A. Pepelyaeva // Proc. International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, Switzerland, 1955. – Vol. 8. – Presentation P/634. – P. 559.
7. **Барышников, Н. В.** Металлургия циркония и гафния [Текст] / Н. В. Барышников, В. Э. Гегер, Н. Д. Денисова и др. ; под ред. Л. Г. Нехамкина. – М. : Металлургия, 1979. – 208 с. – Библиогр.: с. 189-208. – 27000 экз.
8. **Пат. 2377333 Российская Федерация, МПК7 C22B34/14.** Магнийтермический способ получения губчатого циркония и устройство для его осуществления [Текст] / О. А., Путина, В. А. Лубнин, И. Т. Дорохов, А. А. Путин, С. В. Чинейкин, А. В. Богдяж, А. И. Гулякин, В. А. Науман, А. И. Кунев, Г. С. Черемных, С. В. Батаев, Н. А. Васильев, В. Б. Филиппов Владимир, В. В. Рождественский, В. Е. Емельховский, патентообладатель ОАО «Чепецкий механический завод»; заявл. 29.04.2008 ; опубл. 27.12.2009.
9. **Pat. 4511399A USA.** Control method for large scale batch reduction of zirconium tetrachloride [Text] / Y. J. Kwon, H. A. Evans. – Westinghouse Electric Corp. ; опубл. 16.04.1985.
10. **Пат. 90853 Україна, МПК 51 С 22 В34/14.** Спосіб магнієтермічного отримання губчастого цирконію [Текст] / О. П. Яценко, О. Д. Сушинський, Т. Б. Янко, С. Д. Лавриненко / патентовласник ДП «Державний науково-дослідний і проектний Інститут титану»; заявл. 20.01.2014 ; опубл. 10.06.2014, Бюл. № 11.
11. **Пат. 82174 Україна, МПК 51 С 22 В34/14.** Пристрій для магнієтермічного відновлення тетраоксида цирконію [Текст] / О. П. Яценко, О. Д. Сушинський, Р. А. Щербань, Т. Б. Янко, С. Д. Лавриненко, М. М. Пилипенко / патентовласник ДП «Державний науково-дослідний і проектний Інститут титану»; заявл. 24.01.2013 ; опубл. 25.07.2013, Бюл. № 14.
12. **Шиков, А. К.** Современное состояние и перспективы развития производства циркония и его сплавов и изделий из них [Текст] / А. К. Шиков, А. Д. Никулин, А. В. Никулина и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 6. – С. 5-14. – Библиогр.: с. 14.
13. **Колобов, Г. А.** Технологии рафинирования циркония и гафния [Текст] / Г. А. Колобов, В. В. Павлов // Теория и практика металлургии. – 2012. – № 4 (88). – С. 69-72. – Библиогр.: с. 72.
14. **Дмитренко, А. Я.** Рафинирование магнийтермического циркония [Текст] / А. Я. Дмитренко, Н. Н. Пилипенко, Ю. С. Стадник // Сучасне матеріалознавство : матеріали та технології (СММТ-2011). : тези доповідей. – Київ, 2011. – С. 81.

Стаття надійшла до редакції 09.10.2014 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов