

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ І РАФІНУВАННЯ ЦИРКОНІЮ

Рассмотрены вопросы получения ядерно-чистого циркония разными способами. Приведены особенности, достоинства и недостатки, технологические схемы этих способов. Рассмотрены современные методы очистки циркония от гафния. Показаны характерные особенности этих методов.

The problems of obtaining of nuclear-grade zirconium by different methods are considered. The features, advantages and disadvantages, technological schemes of these methods are resulted. The modern methods of refining zirconium from hafnium are considered. The special features of these methods are shown.

Вимоги до сучасної техніки та до зниження сировинно-енергетичних витрат постійно зростають. Це викликає потребу у створенні нових і покращенні якості існуючих матеріалів з мінімальними затратами. Досягнення цієї мети практично неможливе без вирішення проблеми отримання чистих недефіцитних металів з високим фізико-хімічними властивостями.

Цирконій не належить до рідкісних металів. У вигляді різноманітних хімічних сполук цирконій широко розповсюджений у природі. Його вміст у земній корі досить великий – 0,025%. Виробництво цирконійвміщуючих концентратів у світі, по даним і оцінкам USGS, складає біля 1,41 млн т у рік. Основними лідерами по виробництву цирконійвміщуючих концентратів у світі є Австралія, ПАР та США, на долю яких припадає більше 85% всього світового виробництва. Основний об'єм запасів приходить на Австралію, Україну, Індію та США [1].

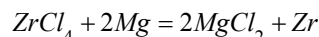
Україна має унікальні запаси цирконієвої сировини і займає третє місце у світі після Австралії та ПАР [2] (рис.1). Запаси циркону зосереджені на діючому Малишевському родовищі у Дніпропетровській області.

Завдяки ряду унікальних властивостей, таких як висока температура плавлення, корозійна стійкість, теплопровідність і пластичність, низький парціальний тиск пари, малий перетин захвату теплових нейтронів, цирконій є основним конструкційним матеріалом для авіаційної і ракетної, електронної і автомобільної промисловості, хімічного машинобудування. Остання властивість робить його одним з основних конструкційних металів атомної енергетики для виготовлення оболонок тепловиділяючих елементів та зборок, а також інших елементів активної зони ядерних реакторів.

Основною товарною цирконовою продукцією є цирконовий концентрат, добування якого складає біля 97 % від усієї сировини, в невеликому об'ємі використовуються бадделейтовий і колдаситовий концентрати.

Існує декілька методів отримання цирконію: магнійтермічний, кальційтермічний, електролітичний, йодидний.

Під керівництвом Кроля був розроблений метод, оснований на відновленні тетрахлорида цирконію металевим магнієм [3]. Для запобігання забруднення металу киснем, тетрахлорид цирконію нагрівають у ретортах для відновлення; газу, що утворився, взаємодіють з розплавленим магнієм, у результаті чого відбувається відновлення. Більша частина матеріалу, що містить кисень, випадає в осад. Проміжна стадія возгонки хлориду в атмосфері водню є ефективним засобом зменшення вмісту домішок заліза. Процес отримання цирконової губки відбувається за реакцією:

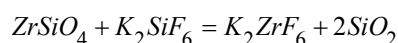


Тепла, що виділилося, достатньо для підтримки температури процесу на рівні 780 – 920 °С, яка регулюється швидкістю подачі в апарат ZrCl_4

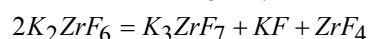
Цирконова губка містить залишок MgCl_2 та додатковий Mg. Концентрації MgCl_2 і Mg зменшуються дегазацією в вакуумі або вакуумною дистиляцією (рис. 2).

Однак, повністю видалити залишки цих речовин неможливо. Цей спосіб широко використовується у Франції, США, Японії. Він менш енергоємний, відносно швидкий і економічно вигідний [4].

Виробництво чистого цирконію електролітичним методом ґрунтується на реакції, яка протікає при нагріванні циркону з фторосилікатом калію [5]:



Вище 600 °С K_2ZrF_6 розкладається з утворенням K_3ZrF_7 і розплаву, який містить KF та ZrF_4 :



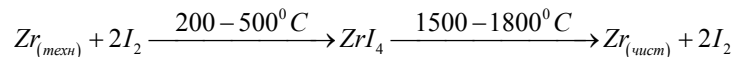
Тому продукт спікання, крім K_2ZrF_6 , може містити деяку кількість K_3ZrF_7 . Повно циркон розкладається в інтервалі 650-700 °С при умові введення у шихту хлористого калію, який запобігає дисоціації K_2SiF_6 з утворенням летючого SiF_4 . При температурах спікання у шихті в результаті взаємодії компонентів утворюється рідка фаза, яка сприяє швидкому протіканню процесу. Отриманий у результаті розкладу спек вилугуюють водою. З розчину потім кристалізуються K_2ZrF_6 . Шихту, яка складається з дрібного циркону, фторосиліката калію та КС1 (10-40% від маси циркону) спікають у барабанній печі. Спек складається з злегка оплавлених гранул розміром 0,5-10 мм. Його подрібнюють та вилугуюють підкисленою водою (1% НС1) при співвідношенні Т:Ж = 1:7 та температурі 85 °С. Розчинність K_2ZrF_6 сильно залежить від температури. Це дозволяє охолодженням розчину до 15 °С викристалізувати 80-90% цирконію. З маточного розчину осаджують аміачною водою гідроксид цирконію, який повертають у шихту для спікання (рис. 3).

Електролітичний цирконій містить менше домішок, ніж цирконій, який одержують магнійтермічним методом. Напівпромислове виробництво електролітичного цирконію було організовано спільно фірмами "Amex Specialty Metals Corp." та "Titanium Metals Corp. of America" (США). Цирконій одержують у вигляді губки та зливків діаметром до 40 см і вагою до 1 т.

Процес йодидного рафінування або метод Ван-Аркеля [5] є дуже ефективним методом очистки цирконію, особливо від таких домішок, як кисень та азот, які викликають хрупкість металу. В якості вихідного матеріалу бажано використовувати метал високого ступеня чистоти, так як в процесі переробки вміст деяких металевих домішок залишається тим самим, що і у вихідному металі.

Вихідний матеріал поміщають в евакуйовану посудину для відновлення, яка має вольфрамову або цирконову нитку розжарювання та прилад для введення йоду. Йод реагує з цирконієм при помірній температурі з утворенням летючого тетраїодиду цирконію. Тетраїодид дифундує до розжареної нитки, нагрітої до 1200—1300°С, і розпадається. При цьому цирконій осаджується на нитці, йод звільнюється і знову використовується в описаному вище процесі. Кристалічні прутки зазвичай мають діаметр 6,3 -10,1 мм і довжину 610 мм.

Виробництво йодидного цирконію протікає за реакцією:



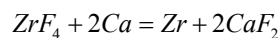
Отриманий цирконій характеризується високою чистотою, високим опором до корозії, пластичний, добре оброблюється.

Промисловий процес йодидного рафінування цирконію був виконаний фірмою "Westinghouse", котра довела виробництво йодидного цирконію до 100-200 т/рік. Шихтою для йодидного рафінування служить губчатий цирконій, який одержують за допомогою магнійтермічного методу.

В Україні на ГНПП «Цирконій» було засвоєне промислове отримання пластичного кальційтермічного цирконію (КТЦ) реакторної чистоти по екстракційно-кальційтермічній технології (рис. 4). Основу гідрометалургійного переробу складає содово-екстракційна технологія, що дозволяє отримувати чистий тетрафторид цирконію [6].

Основними операціями отримання тетрафториду цирконію є: розчин цирконового концентрату в розплаві соди, який переводє цирконій у кислоторозчинний стан; взаємодія цирконію з азотною кислотою; екстракційне розділення цирконію та гафнію з використанням трибутилфосфата, яке приводе також до очистки цирконію від багатьох домішок; випаровування азотнокислого розчину; осадження моногідрату тетрафториду цирконію (МГ ТФЦ) плавиковою кислотою; дегідратація МГ ТФЦ в струмі безводного фтористого водню; сублімаційна очистка ТФЦ від кисню.

Процес кальційтермічного відновлення тетрафториду цирконію відбувається за реакцією:



У зв'язку з тим, що тепла реакції відновлення недостатньо для отримання компактного металу, проводять попередній підігрів шихти. Отримані продукти реакції витягають з печі і розділяють механічним шляхом. Зливки чорного цирконію омивають азотною кислотою і направляють на електронно-променевий перепплав з метою рафінування від металевих домішок та отримання зливку придатного для отримання заготовок під прокат.

Одним із важливіших переваг кальційтермічного методу є низький вміст гафнію (< 0,01 %), що відповідає загальноприйнятим світовим стандартам. Недоліком є висока собівартість продукції у зв'язку з використанням дорогих реагентів, частина з яких не виробляється в Україні, а постачається із Росії (фтористий водень, плавикова кислота, кальцій металічний).

Основна маса металевого цирконію використовується атомною енергетикою. Енергетичною стратегією України на період до 2030 року передбачається створення елементів ядерно-енергетичного комплексу щодо організації промислового виробництва цирконових сплавів для виготовлення оболонок тепловиділяючих елементів та зборок, а також інших елементів активної зони ядерних реакторів [7]. Досягнення цієї мети практично неможливе без вирішення проблеми отримання чистого цирконію. Тому важливою задачею в металургії чистого цирконію є глибока його очистка від домішок гафнію.

Властивості цих металів дуже схожі, тому що атоми цирконію та гафнію мають однакову конфігурацію валентних електронних оболонок ($4d^25s^2$ – для цирконію та $5d^26s^2$ – для гафнію), а також практично однакові значення іонних радіусів: $Zr^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ та $Hf^{2+} = 0,75 \text{ \AA}$. Все це ускладнює розділення сполук цирконію та гафнію і потребує розробки для указанної цілі тонких методів, до яких відносяться наступні [8]:

1. Дробова кристалізація

Розділення цирконію та гафнію дробовою кристалізацією із розчинів розроблено для комплексних амонієвих фторидів і оксихлоридів цих металів.

Розчинність комплексних амонієвих фторидів цирконію менше розчинності відповідних солей гафнію. Тому перші фракції кристалів, що виділяються, насичені цирконієм, а у маточних розчинах концентрується гафній. Цей метод зручний саме для отримання чистого цирконію, так як ним насичена тверда фаза. А це спрощується послідовним повторенням операцій перекристалізації для подальшої очистки солей цирконію від гафнію.

Процеси дробової кристалізації забезпечують глибоку очистку цирконію від гафнію і використовують на практиці. Але вони повільні, періодичні, трудомісткі.

2. Дробове осадження важкорозчинних осадів

При введенні фосфорної кислоти у слабокислий розчин, який містить сульфати або хлориди цирконію та гафнію, випадають осади малорозчинних фосфатів $ZrH_2(PO_4)_2$ та $HfH_2(PO_4)_2$. Розчинність фосфату гафнію при цьому менша розчинності фосфату цирконію. Тому перші фракції осаду фосфатів будуть збагачені гафнієм. Розчинюючи осади і повторюючи операції осадження, можна отримати препарати чистих цирконію та гафнію.

Недоліком цього методу, як і дробової кристалізації, є велика тривалість та періодичність операцій.

3. Ректифікація

Тетрахлориди цирконію та гафнію утворюють з хлорокислом фосфору перегінні рідини. Ці рідини є скоріше азеотропними сумішами ($3ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$ та $3HfCl_4 \cdot 2POCl_3$). Для наступного відділення фосфору з метою переведення розділених цирконію та гафнію в сполуки, які зручні для переробки їх на метали, є декілька варіантів:

1. Розділення цирконового (гафнієвого) продукту двократним надлишком їдкою натру з отриманням гідроксиду цирконію. Але повністю фосфор важко видалити, і в гідроксиді цирконію залишається до 0,05 - 0,08 % P від ZrO_2 .

2. Обробка цирконового продукту метиловим або етиловим спиртом, при взаємодії яких утворюється розчин, який розділяється аміаком; в результаті осаджується гідроксид цирконію, що містить до 0,15 – 0,2 % від ZrO_2 .

3. Метод переробки цирконового продукту шляхом пропускання його через пористе вугілля.

4. Метод переробки цирконових і гафнієвих продуктів.

Промислове здійснення процесу ректифікації є досить привабливою, але і важкою задачею. Для цього потрібне конструювання спеціальної апаратури, надійний контроль температури, добра автоматизація процесу.

4. Рідинна екстракція

Для розділення цирконію та гафнію можна використовувати значну різницю коефіцієнтів розподілення їхніх сполук між водною фазою та органічними розчинниками. Коефіцієнти розподілення цирконію та гафнію значно знижуються з підвищенням концентрації вихідного розчину, але коефіцієнт розподілення практично зберігає своє постійне значення – біля 20. Ступінь видалення гафнію в органічну фазу (циклогексанон) складає 95–97,5 %.

5. Вибіркова адсорбція

Силікагель вибірково адсорбує гафній з розчину тетрахлористих цирконію та гафнію в метанолі (CH_3OH), що дає можливість добре розділяти ці метали в адсорбційній колонці. З виконанням визначених умов таким способом можна отримати спектрально-чистий цирконій (по гафнію).

Колонку завантажують силікагелем з деякою кількістю метанолу, через яку знизу вверх пропускають розчин метанолу. Гафній поглинається силікагелем, а цирконій отримують відгонкою метанолу, розчиненням осаду у воді і, якщо потрібно, його перекристалізацією. Кількість силікагелю, що завантажується в колонку, повинно відповідати кількості гафнію, який піддають адсорбції.

6. Іонний обмін

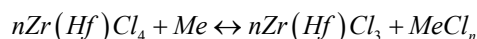
Цирконій та гафній можуть бути успішно розділені також іонообмінною хроматографією в колонці з катіонообмінною смолою. Оксид цирконію, що підлягає очистці від гафнію, розчинюють у сірчаній і фтористоводневій кислотах, отримуючи розчин фторосульфатів цирконію та гафнію. При пропусканні розчину іони цирконію та гафнію знаходяться у верхній частині колони, а потім, при промиванні розчинником, в отриманому розчині цирконію знаходиться менше 0,03 % Hf, а у гафнієвих фракціях розчину міститься до 1 % Zr. Коефіцієнти розділення металів складає 3 – 5.

Недоліком цього методу є його періодичність.

7. Вибіркове відновлення

Оснований метод на здатності цирконію та гафнію утворювати різні за властивостями хлориди трьох ступенів окиснення: $ZrCl_4$ ($HfCl_4$), $ZrCl_3$ ($HfCl_3$), $ZrCl_2$ ($HfCl_2$). Хлориди цирконію більш стійкі, ніж хлориди гафнію.

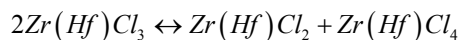
Тетрахлориди цирконію та гафнію відновлюються до трихлоридів рядом металів (наприклад, магнієм, цирконієм, гафнієм) за наступною реакцією:



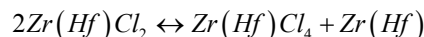
де Me – відновник;

n – валентність відновника.

Характерною особливістю трихлоридів є їхня здатність до диспропорціювання при нагріванні за реакцією:



Трихлориди мають малу пружність пари і диспропорціують, не відганяючись. Дихлориди цирконію та гафнію диспропорціують за наступною реакцією:



В усіх трьох випадках необхідний вакуум.

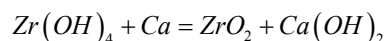
8. Електроліз розплавлених солей

Електродні потенціали цирконію та гафнію в розплавлених солях декілька різні по величині: гафній трохи більш електронегативний, ніж цирконій. Наприклад, для 0,1 % при 800 °С рівноважні потенціали $E_{Zr} = -2,000$ В, а $E_{Hf} = -2,047$ В. Тому розділення цирконію та гафнію електролізом можливе, але з-за близькості величин електродних потенціалів металів дуже важке.

9. Метилізобутилкетоновий процес (МІБК)

Він починається з отримання суміші $ZrCl_4 + HfCl_4$ при розкладі цирконової руди і має декілька етапів [5]:

1. Перетворення суміші $ZrCl_4 + HfCl_4$ в $ZrOCl_2 + HfOCl_2$ у воді
2. Перетворення оксихлоридних компонентів у $ZrO(SCN)_2 + HfO(SCN)_2$ при використанні сіркокислого розчину NH_4SCN
3. Видалення $HfO(SCN)_2$ методом рідинної екстракції
4. Обробка $ZrO(SCN)_2$ соляною кислотою HCl, перетворення його в $ZrOCl_2$
5. Перетворення $ZrOCl_2$ в $Zr(OH)_4$, використовуючи гідроксид амонію NH_4OH та сірчану кислоту H_2SO_4 .
6. Отримання ZrO_2 , використовуючи гідроксид цирконію і кальцій, за реакцією:



7. Хлорування ZrO_2 та перетворення його в $ZrCl_4$
8. Відновлення $ZrCl_4$ методом Кроля

Є простим і традиційним методом очистки від гафнію, який використовується при виробництві циркало ів M5 та Zirlo у західних країнах.

Аналізуючи вище викладене, можна з впевненістю сказати, що цирконій є одним з основних конструкційних металів для атомної енергетики, яка залишається у сучасному економічному житті України переважаючою галуззю енергетичного комплексу країни, а потреба у виробі із сплавів на основі цирконію для АЕС зростає з кожним роком. Завдяки високим фізико-хімічним властивостям, галузі використання цирконію та його сплавів можуть бути різноманітні та пов'язані як з галузями високих технологій, так і виробництвом самих звичайних споживчих товарів.

Для України перспективним є перехід на магнійтермічну технологію, так як вона менш енергоємна, відносно швидка і економічно вигідніша. Отримана по цій технології губка може перероблятися у цирконієвий прокат в Україні та постачатися у Російську Федерацію та країни Західної Європи для подальшої переробки.

Список літератури

1. Обзор рынка диоксида циркония в СНГ и прогноз его развития в условиях финансового кризиса // Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. Исследовательская группа «ИнфоМайн». 2009. – 14 с.
2. Н. А. Архипова. Цирконий: состояние и перспективы развития мирового рынка // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2002, № 5, с. 66 – 70.
3. Цегельник Э. Смокинг для урана // Атомная энергетика. 2005, № 17, с. 30 – 32.
4. Пилипенко Н. Н. Получение циркония ядерной чистоты // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2008, №2, с. 66–72.
5. Hee M. Chung. Fuel behavior under loss-of-coolant accident situations // Nuclear engineering and technology. 2005, v. 40, №4, p. 327–362.
6. Ажажа В. М., Вьюгов П. Н., Лавриненко С. Д., Линдт К. А., Мухачев А. П., Пилипенко Н. Н.. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998, 89 с.
7. Стратегия развития ядерной энергетики в Украине на период до 2030 года и на дальнейшую перспективу (проект). Киев, 2005, 34 с.
8. Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирцанова Л. А.. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. - 504 с.