

УДК 669.2

МЕТОДИ ОЧИСТКИ ЦИРКОНІЮ ВІД ГАФНІЮ

Ю. Я. Готвянський, Н. М. Рокожиця

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Розглянуто основні методи розділення цирконію та гафнію. Приведено особливості цих методів, їх переваги та недоліки .

Рассмотрены основные методы разделения циркония и гафния. Приведены особенности этих методов, их достоинства и недостатки.

The basic methods of division of the zirconium and hafnium are considered. The features of these methods, their advantages and disadvantages are resulted.

Вступ

У зв'язку з тим, що металевий цирконій в основній своїй масі знаходить використання в атомному реакторобудуванні, важливою проблемою 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 утруднює розділення з'єднань цирконію та гафнію і потребувало розробки для указаної цілі тонких методів, до яких відносяться наступні [1]:

- 1) Дробова кристалізація
- 2) Дробове осадження важкорозчинних з'єднань
- 3) Ректифікація
- 4) Рідинна екстракція
- 5) Вибіркова адсорбція
- 6) Іонний обмін
- 7) Вибіркове відновлення
- 8) Електроліз розплавлених солей
- 9) Метилізобутилкетоновий процес

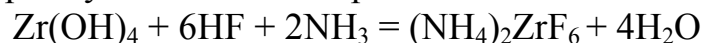
Дробова кристалізація

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.

Для розділення цирконію та гафнію використовують найчастіше амонієві гексафториди, так як у порівнянні з гептафторидами є значна різниця у розчинності цирконової та гафнієвої солі цього типу. Наприклад, розчинність у воді при 20 °С $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ складає 1,050 моль/л, а $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ - 1,425 моль/л.

Для отримання амонієвих гексафторидів гідрат оксиду цирконію, забрудненого гідратом оксиду гафнію, розчиняють у плавиковій кислоті і потім розчин нейтралізують аміаком за реакцією:



Такий же результат можна отримати, якщо розчинити гідроксид у гарячому розчині біфториду амонію.

При випарюванні і охолодженні розчину амонієвих гексафторидів випадає в першу чергу гексафторид цирконію, в результаті ряду перекристалізацій якого може бути отримана чиста сполука цирконію.

При дробовій кристалізації оксихлоридів тверда фаза збагачується гафнієм. Крім того, недоліком цього метода є необхідність роботи з концентрованими (10 – 11-н.) розчинами соляної кислоти.

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

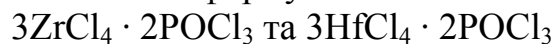
Дробове осадження важкорозчинних осадів

При введенні фосфорної кислоти у слабокислий розчин, який містить сульфати або хлориди цирконію та гафнію, випадають осадки малорозчинних фосфатів $\text{ZrH}_2(\text{PO}_4)_2$ та $\text{HfH}_2(\text{PO}_4)_2$. Розчинність фосфату гафнію при цьому менша розчинності фосфату цирконію. Наприклад, відношення розчинності цих фосфатів у 6-н. соляній кислоті складає 1 : 4, а у 10-н. кислоті 1 : 9. В силу цього перші фракції осаду фосфатів будуть збагачені гафнієм. Розчинюючи осадки і повторюючи операції осадження, можна отримати препарати чистих цирконію та гафнію.

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

Ректифікація

Було встановлено, що тетрахлориди цирконію та гафнію утворюють з хлорокислом фосфору перегінні рідини, які мають різні температури кипіння. Ці рідини є скоріше азеотропними сумішами, в яких молярне відношення тетрафторида до хлорокислу фосфору приблизно рівно 3 : 2, ніж хімічними сполуками. Склад вказаних рідин може бути умовно виражений наступними хімічними формулами:



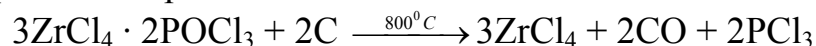
Для наступного відділення фосфору з метою переведення розділених цирконію та гафнію в сполуки, які зручні для переробки їх у метали, є декілька варіантів.

Один з них – це розділення цирконового (гафнієвого) продукту двократним надлишком їдкою натру з отриманням гідроксиду цирконію. Але повністю фосфор важко видалити і в гідроокисі цирконію залишається до 0,05 - 0,08 % P від ZrO_2 .

Другий варіант – 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 .

Наступний – метод переробки цирконового продукту шляхом пропускання його через пористе вугілля при температурі 800 °С.

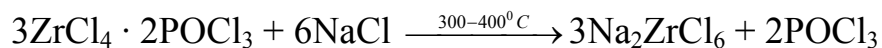
Процес протікає по реакції:



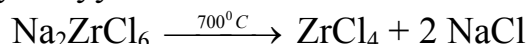
Отриманий PCl_3 легко видаляється при температурі кипіння 75 °С і може бути знову перетворений у хлорокисл.

Перспективний також є наступний метод переробки цирконових і гафнієвих продуктів.

При нагріванні суміші продукту з подрібненим NaCl протікає наступна реакція:



Сполука Na_2ZrCl_6 після відгонки летючого POCl_3 ($T_{\text{кип}} = 107^\circ\text{C}$) може піддаватися дисоціації у вакуумі:



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

Рідинна екстракція

Для розділення цирконію та гафнію можна використовувати значну різницю коефіцієнтів розподілення їхніх сполук між водяною 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. Навіть при високій концентрації вихідного розчину коефіцієнт розподілення гафнію близький до 2, що забезпечує сприятливі умови для розділення цирконію та гафнію.

Взаємодіючи з роданідами, цирконій та гафній утворюють комплексні сполуки з великою відмінністю у властивостях. Завдяки цьому, наприклад, при екстракційному розділенні металів із сірчаноокислих розчинів при 450 г/л HCNS, 100 – 200 г/л H₂SO₄ і вмісті ZrO₂ + HfO₂ до 100 г/л ступінь видалення гафнію в органічну фазу (циклогексанон) складає 95 – 97,5 %.

Екстракцію бутиловим ефіром фосфорної кислоти (ТБФ) широко використовують у промисловості. Екстрагує цирконій і гафній з кислих розчинів основних хлоридів або нітратів цих елементів. Найбільш зручні для розділення розчини нітратів, які містять вільну азотну кислоту. Екстракція протікає з утворенням сольвату.

Екстракція сприяє збільшенню кислотності, концентрації нітрат-іонів і концентрації ТБФ в органічній фазі.

Так як ТБФ має високу густину та в'язкість, його іноді розбавляють інертним розчинником (керосином, вуглеводнями). Екстракцію проводять у колонах чи каскаді екстракторів типу змішувач-відстійник по схемі повного протиструму.

Цирконій і азотну кислоту реекстрагують з органічної фази водою. В результаті екстракційного розділення отримують цирконієвий продукт із вмістом гафнію менше 0,01%. Гафнієвий рафінат містить більше 90% гафнію.

Вибіркова адсорбція

Силікагель вибірково адсорбує гафній з розчину тетрахлористих цирконію та гафнію в метанолі CH₃OH, 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 колонку знизу вверх пропускають розчин метанолу, який містить тетрахлорид цирконію та гафнію приблизно 1 г хлоридів на 5 мл розчинника. Гафній поглинається силікагелем, а цирконій отримують відгонкою метанолу, розчиненням осаду у воді і, якщо потрібно, його перекристалізацією.

Для отримання добрих результатів очистки цирконію від гафнію адсорбцією у колонці потрібно виконувати наступні умови:

- 1) Силікагель повинен бути подрібнений до фракції 1 – 0,1 мм і активований;
- 2) Метанол – добре просушений;
- 3) Концентрація тетрахлоридів цирконію та гафнію в розчині повинна знаходитися у межах 15 – 25 %;
- 4) Розчин потрібно пропускати через колонку з малими швидкостями порядку 20 см/год.

Кількість силікагелю, що завантажується в колонку, повинно відповідати кількості гафнію, який піддають адсорбції.

Для отримання адсорбованого гафнію силікагель спочатку промивають метанолом, а потім 2,5-н. розчином хлористого водню в метанолі. Близько 90 % адсорбованого гафнію може бути отримано у вигляді продукту, який містить 20 % HfO₂ і 80 % ZrO₂. Але перші фракції промивного розчину більш збагачені гафнієм. 20 % адсорбованого гафнію може бути отримано у вигляді продукту з відношенням HfO₂:ZrO₂ = 60:40.

Кінцеву промивку силікагелем роблять 7-н. розчином сірчаної кислоти. Силікагель знову активують шляхом прокалювання його при 300 °С протягом 2 год, після чого він придатний до споживання.

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 загальною концентрацією приблизно 65 г/л.

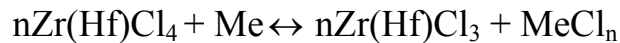
При пропусканні розчину іони цирконію та гафнію знаходяться у верхній частині колони, а потім, при промиванні розчинником, в отриманому розчині цирконію знаходиться менше 0,03 % Hf, а у гафнієвих фракціях розчину міститься до 1 % Zr. Коефіцієнти розділення металів складає 3 – 5.

Недоліком цього методу є його періодичність.

Вибіркове відновлення

Оснований метод на здатності цирконію та гафнію утворювати різні за властивостями хлориди трьох ступенів окиснення: ZrCl₄ (HfCl₄), ZrCl₃ (HfCl₃), ZrCl₂ (HfCl₂).

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

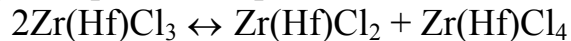


де Me – відновник;

n – валентність відновника.

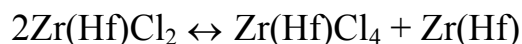
При цьому ZrCl_4 відновлюється до трихлориду легше, ніж HfCl_4 , який відганяється.

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



Трихлориди мають малу пружність пари і диспропорціують, не відганяючись. ZrCl_3 більш стійкий, ніж HfCl_3 .

Дихлориди цирконію та гафнію диспропорціують за наступною реакцією:



ZrCl_2 більш стійкий, ніж HfCl_2 . В усіх трьох випадках необхідний вакуум (залишковий тиск порядку $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.).

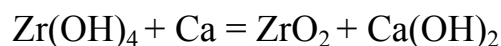
Електроліз розплавлених солей

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

Метилізобутилкетоновий процес (МІБК)

Він починається з отримання суміші $\text{ZrCl}_4 + \text{HfCl}_4$ при розкладі цирконової руди і має декілька етапів [2,3]:

1. Перетворення суміші $\text{ZrCl}_4 + \text{HfCl}_4$ в $\text{ZrOCl}_2 + \text{HfOCl}_2$ у воді
2. Перетворення оксихлоридних компонентів у $\text{ZrO(SCN)}_2 + \text{HfO(SCN)}_2$ 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 у метал методом Кроля

Є простим і традиційним методом очистки від гафнію, який використовується при виробництві цирконію в М5 та Zirlo у західних країнах.

Висновки

Для використання в атомній енергетиці цирконій необхідно очистити від гафнію, який дуже сильно поглинає теплові нейтрони, на відміну цирконію. Тому очистці сполук цирконію від гафнію приділяють так багато уваги. Для використання в атомній енергетиці необхідний цирконій, що містить менше 0,01 % гафнію. Для досягнення цієї мети використовують вище вказані методи.

Література

1. Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирцанова Л. А.. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. - 504 с.
2. Пилипенко Н. Н.. Получение циркония ядерной чистоты //Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2008, №2, с. 66–72.
3. W.W. Stephens. Extractive Metallurgy of Zirconium – 1945 to the Present //Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth International Conference, ASTM STP 824, D.G. Franklin and R.B. Adams, Eds., American Society for Testing and Materials. 1984, p. 5–36.