

УДК 621.7/9

## ПРИНЦИПИ ОТРИМАННЯ ЯДЕРНО-ЧИСТОГО ЦИРКОНІЮ

*Ю. Я. Готвянський, Н. М. Рокожиця*

*Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»*

*Розглянуто питання отримання ядерно-чистого цирконію різними методами. Приведено особливості цих методів. Проаналізовано механізми попадання домішок у цирконієві сплави в процесі їх отримання.*

*Рассмотрены вопросы получения ядерно-чистого циркония разными методами. Приведены особенности этих методов. Проанализированы механизмы попадания примесей в циркониевые сплавы в процессе их получения.*

*The problems of obtaining of nuclear-grade zirconium by different methods have been considered. The features of these methods are resulted. The mechanisms of impurities pick up during production of zirconium alloys are analyzed.*

### **Вступ**

У 1789 році член-кореспондент Берлінської академії наук Мартін Генріх Клапрот опублікував результати аналізу коштовного каменю, який був привезений з берегів Цейлону. В процесі аналізу була виділена речовина, яку Клапрот назвав цирконовою землею. Виділена речовина не була новим елементом, але була оксидом нового елемента.

В 1824 році відомий шведський хімік Берцеліус виділив з мінеральної суміші новий елемент – цирконій. Було виявлено, що це досить важкий, щільний, пластичний, сріблясто-сірий метал з цінними фізико-хімічними властивостями [1].

У вигляді різноманітних хімічних сполук метал широко розповсюджений у природі. Його вміст у земній корі досить великий – 0,025%, по розповсюдженню він займає 12 місце серед металів.

Світове споживання цирконового концентрату у кінці ХХ ст. оцінювалося в 920 тис т. У наступні роки воно поступово зростало і у 2001 р. становило 1,07 млн т. Основними споживачами цирконового концентрату є країни Західної Європи (Італія, Іспанія, Німеччина та ін.) - 366 тис т, а також Китай – 150-170 тис т, США – 120-130 тис. т, Японія – 110-120 тис. т і країни Південно-Східної Азії [2].

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

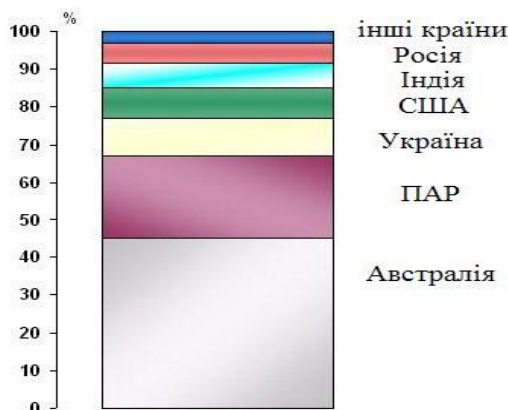
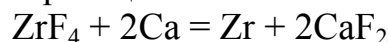


Рис.1. Розподілення запасів по країнам у 2000 р.

Існує декілька способів отримання цирконію: кальцієтермічний, електролітичний, магнієтермічний, йодидний.

В Україні на ГНПП «Цирконій» було освоєно промислове отримання пластичного кальцієтермічного цирконію. В основі металургійної переробки лежить процес кальцієтермічного відновлення тетрафториду цирконію, яке відбувається за реакцією:



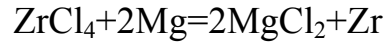
У зв'язку з тим, що тепла реакції відновлення недостатньо для отримання компактного металу, проводять попередній підігрів шихти. Отримані продукти реакції витягають з печі і розділяють механічним шляхом. Зливочок чорнового цирконію омивають азотною кислотою і направляють на електронно-променевиї переплав з метою рафінування від металевих домішок та отримання зливку, придатного для отримання заготовок під прокат [3].

Одним із важливіших переваг кальцієтермічного способу 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; витрати тільки трьох реагентів на 1 кг цирконію складають близько 17,2 дол. США).

Під керівництвом В.Кроля був розроблений метод, оснований на відновленні тетрафториду цирконію металевим магнієм [1]. Тетрафторид цирконію при кімнатній температурі представляє собою тверду речовину; він легко реагує з вологою повітря з утворенням оксиду й хлориду. Якщо такий хлорид додати до розплавленого магнію, то при відновленні

утвориться порошкоподібний метал забруднений киснем. Щоб запобігти забрудненню металу киснем, тетрахлорид цирконію нагрівають у спеціальних ретортах; гази, що утворилися, 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, яке регулюється швидкістю подачі  $\text{ZrCl}_4$  в апарат.

Цирконова губка містить залишок  $\text{MgCl}_2$  та додатковий  $\text{Mg}$ . Концентрації  $\text{MgCl}_2$  і  $\text{Mg}$  зменшуються дегазацією в вакуумі або вакуумною дистиляцією. Однак, повністю видалити залишки цих речовин неможливо. Цей спосіб широко використовується у Франції, США, Японії (рис.2). Він менш енергоємний, відносно швидкий і економічно вигідніший [3].

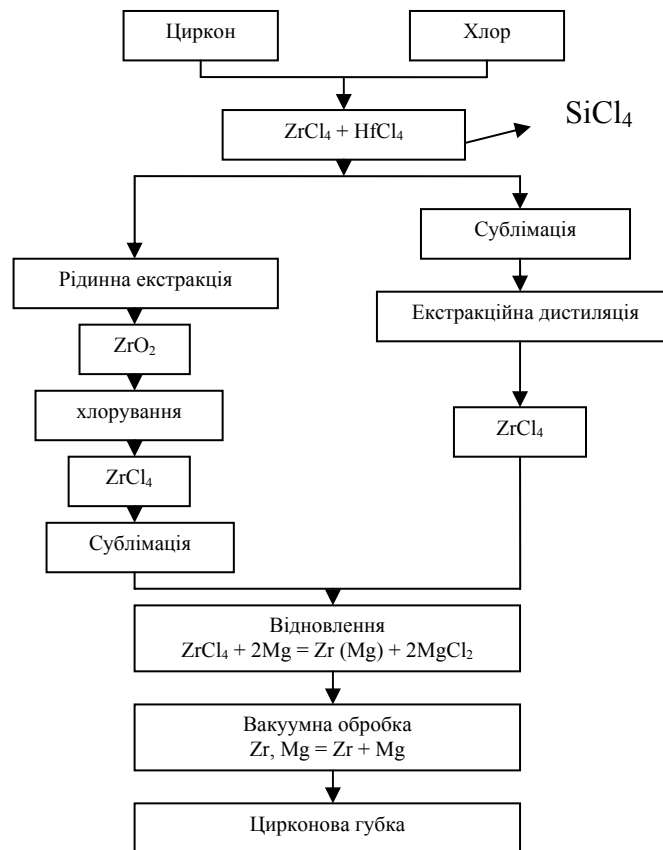


Рис.2. Технологічні схеми виробництва цирконової губки у західних державах

Процес йодидного рафінування або метод Ван-Аркеля [3] полягає у розкладі тетраїодиду і є дуже ефективним методом очистки цирконію, особливо від таких домішок, як кисень та азот, які викликають крихкість металу. В якості вихідного матеріалу бажано використовувати метал високої ступені чистоти, так як в процесі переробки деякі металеві домішки залишаються у тій же кількості, що і у вихідному металі.

Суть методу полягає в наступному. Вихідний матеріал («сирий» цирконій) розташовують у посудині для відновлення у вакуумі, 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°C, 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 та довжину 610 мм.

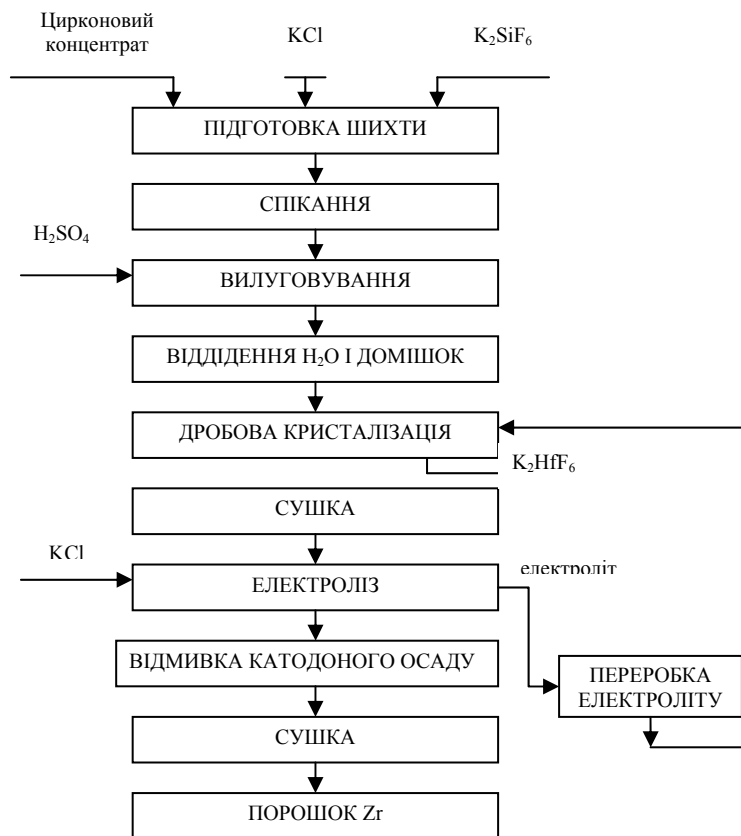
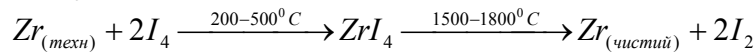


Рис.3. Технологічна схема виробництва цирконію в Росії

Увесь циклічний процес отримання йодидного цирконію може бути розбитий на чотири стадії:

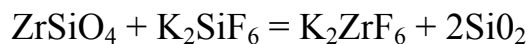
1. Отримання тетраїодидного цирконію в результаті взаємодії газоподібного йоду з очищеним металом;
2. Доставка тетраїодидного цирконію до розжареної металевої нитки;
3. Термічний розклад тетраїодидного цирконію з відкладенням чистого металу на нитці;
4. Повернення отриманого йоду в процес взаємодії з неочищеним цирконієм.

Отриманий цирконій характеризується високою чистотою, високим опором до корозії, пластичністю, доброю оброблюваністю.

Виробництво чистого цирконію електrolітичним методом включає [3]:

1. Розклад цирконової руди.
2. Отримання сировинних складових для очистки від гафнію: ( $K_2ZrF_6 + K_2HfF_6$ ). Перед очисткою сировина зазвичай містить ~ 1,5...2,5 % гафнію.
3. Розділення з'єднань цирконію та гафнію, отримання  $K_2ZrF_6$  з низьким вмістом гафнію.
4. Відновлення з'єднань цирконію та отримання металевого цирконію з низьким вмістом гафнію (<0,05 %).

Метод оснований на реакції, яка протікає при нагріванні циркону з фторосилікатом калію :



Вище 600 °С  $K_2SiF_6$  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 вилуговують водою. З розчину потім кристалізуються  $K_2ZrF_6$ . Шихту, яка складається з мілкого циркону, фторосиліката калію та KCl (10-40% від маси циркону) спікають у барабанній печі.

Спек складається із злегка оплавлених гранул розміром 0,5 - 10 мм. Його подрібнюють та вилуговують підкисленою водою (1% HCl) 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.

Отриманий цирконій забруднений фтором.

Технологічна схема виробництва цирконію в Росії приведена на рис.

3.

Домішки в сплавах цирконію пов'язані з процесами їх отримання і систематизовані у табл. 1. У ній також приведені домішки, які можуть потрапити у сплави цирконію в процесі завершальної обробки труб, тобто обезжирювання, завершальна очистка та поліровка поверхні твердими оксидами. Домішки, які пов'язані з обробкою труб, потрапляють у сплави при температурі близької до кімнатної, тому їхня присутність обмежується тонким шаром на поверхні труб.

Таблиця 1

Домішки, як потрапили в цирконієві сплави в процесі отримання

Процес отримання	Домішка
Розклад цирконової руди, отримання $K_2ZrF_6$	F
Розділення Zr та Hf, дробова кристалізація $K_2ZrF_6$ та $K_2HfF_6$	F F
Відновлення Zr, електроліз $K_2ZrF_6$ , електролітичний Zr Відновлення Zr, йодидний Zr	-
Розклад цирконової руди, отримання $ZrCl_4$	-
Розділення Zr та Hf, метод МІБК, кальцинування $Zr(OH)_4$ , отримання $ZrO_2$	Ca
Розділення Zr та Hf, екстракційна дистиляція	Al
Відновлення Zr, магнієтермічний метод, цирконова губка	Mg, $MgCl_2$
Розклад цирконової руди, отримання $ZrF_4$	F
Розділення Zr та Hf, екстракційна дистиляція з використанням трибутилфосфата	-
Відновлення Zr, кальцієтермічний Zr	Ca
Обезжирювання або очистка в розчині HF	F
Обробка поверхні $Al_2O_3$ , $Fe_2O_3$ , $Y_2O_3$	Al, Fe, Y

### Висновки

Цирконій у сучасному економічному житті України набуває одне з першорядних значень. По-перше, Україна по запасам цирконієвих пісків займає одне з ведучих місць у світі і перше з поміж країн СНД. По-друге, в ХХІ столітті атомна енергетика стане переважаючою галуззю енергетичного комплексу України, а потреба у виробі вітчизняного виробництва із сплавів цирконію для АЕС України уже після 2000 року складає ~ 150 т/рік.

Для України перспективним є перехід на магнієтермічну 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 для переробки у Російську Федерацію та країни Західної Європи.

### **Література**

1. Цегельник Э. Смокинг для урана // Атомная энергетика. 2005, № 17, с. 30 – 32.
2. Н. А. Архипова. Цирконий: состояние и перспективы развития мирового рынка //Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2002, № 5, с. 66–70.
3. Пилипенко Н. Н.. Получение циркония ядерной чистоты //Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2008, №2, с. 66–72.