

УДК 669.296.297

DOI: 10.15372/KhUR20170509

## Получение и очистка тетрафторида циркония из цирконийсодержащего сырья по безводной (“сухой”) технологии

И. Ю. РУСАКОВ<sup>1</sup>, В. Л. СОФРОНОВ<sup>1</sup>, Л. М. ЛЕВЧЕНКО<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Северский технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета “МИФИ”,  
Северск, Томская обл., Россия

E-mail: IYRusakov@mephi.ru

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск, Россия

(Поступила 11.05.17; после доработки 26.07.17)

### Аннотация

Проведена апробация в полупромышленных условиях “сухой” фторидной технологии переработки цирконийсодержащего сырья и очистки полученных фторидов от примесей. Приведены результаты исследований процесса фторирования циркона и бадделеита элементарным фтором в аппаратах периодического и непрерывного действия. Показана практическая возможность эффективной очистки тетрафторида циркония от примесей путем вакуумной сублимации с получением тетрафторида циркония высокой чистоты. Предложена конструкция сублимационного аппарата, который изготовлен и испытан в условиях действующего производства.

**Ключевые слова:** цирконийсодержащее сырье, циркон, бадделеит, диоксид циркония, фторидный способ, фтор, сублимация, очистка от примесей

### ВВЕДЕНИЕ

Для переработки цирконовых концентратов в промышленных масштабах применяются три технологии, различающиеся по способу вскрытия: щелочная, хлоридная и фторсиликатная [1–3]. Однако все они малопродуктивны и характеризуются многостадийностью процесса, недостаточным выходом продуктов по переделам, использованием больших объемов водных солевых растворов и т.д.

В этой связи специалисты Ведущего научно-исследовательского института химической технологии (ВНИИХТ, Москва) совместно с Томским политехническим университетом и Северским технологическим институтом предложили “сухую” фторидную технологию комплексной переработки цирконийсодержащего

сырья [1–3], которая предусматривает фторирование исходного сырья газообразным фтором, очистку получаемого тетрафторида циркония (ТФЦ) от примесей путем сублимации из твердого продукта фторирования и получение кондиционного металлического циркония или его сплавов кальциетермическим восстановлением. Такой способ позволяет дополнительно получать из отходящего в результате фторирования газа аэросил и белую сажу.

Предложенная технология имеет ряд преимуществ:

- высокая реакционная способность фтора позволяет полностью фторировать практически любые соединения, включая рудные концентраты;
- образующиеся фториды резко отличаются по физико-химическим свойствам, что позволяет очистить ТФЦ от примесей сублима-

ционным методом, обеспечивая высокую чистоту получаемого фторида;

- малое количество технологических операций, а следовательно, высокая производительность процесса;

- незначительное количество отходов производства, в том числе радиоактивных;

- возможность переработки твердых фторидных отходов сернокислотным способом с извлечением из них фтора в виде фтороводорода;

- возможность использования технологических приемов и оборудования для их реализации, применяемых в многотоннажном производстве урана.

Принципиальная технологическая схема с учетом рекомендуемых технологий, включающих получение безводного ТФЦ, представлена на рис. 1.

Все стадии фторидной технологии апробированы нами экспериментально, преимущественно в опытно-промышленных условиях. В качестве исходного сырья использовали циркон Туганского месторождения (Томская обл.)

и диоксид циркония (бадделеид). Химические и фазовые составы используемых материалов приведены в работах [5, 6].

#### ФТОРИРОВАНИЕ ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Для оценки возможности реализации процесса фторирования проведены эксперименты по фторированию образцов цирконового концентрата массой 0.08 и 10 кг.

В первой серии экспериментов навески цирконового концентрата (0.08 кг) загружали в никелевые лодочки, которые последовательно устанавливали в горизонтальный трубчатый реактор. Фтор, получаемый в лабораторном среднетемпературном электролизере, нагревали до 300 °С и пропускали над навесками циркона, нагретыми до такой же температуры, в количестве на 10 и 20 % выше стехиометрически необходимого [1]. В результате получен ТФЦ с содержанием основного фторида 95 и 99 % соответственно.

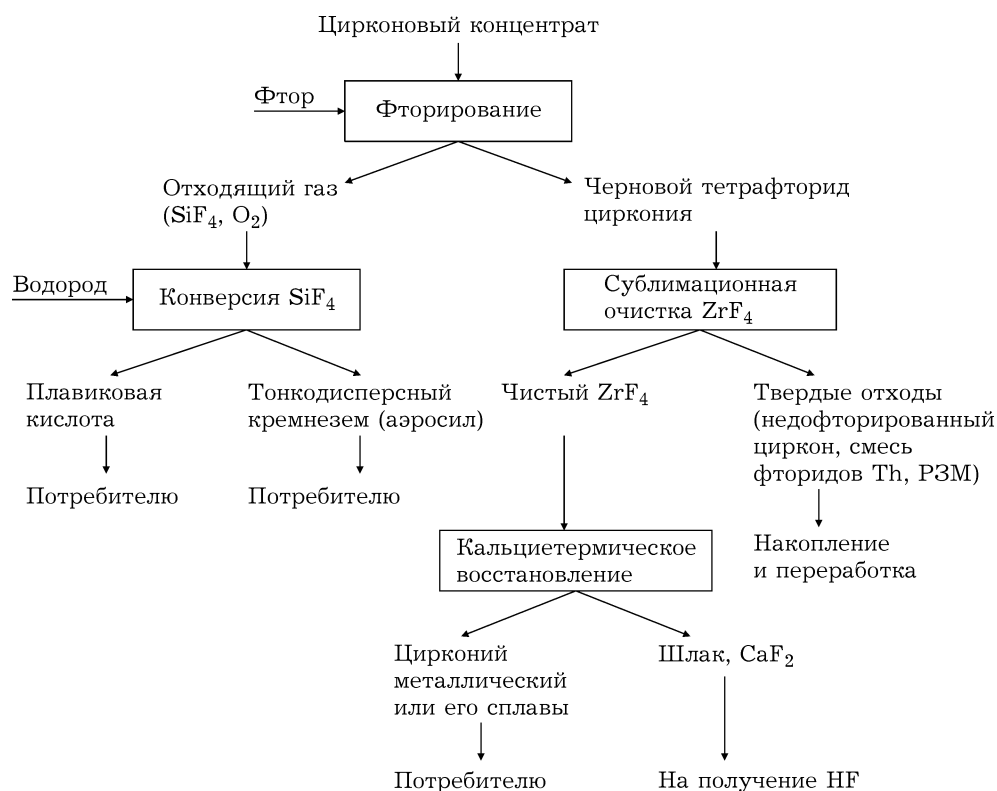


Рис. 1. Принципиальная схема “сухой” фторидной технологии переработки цирконовых концентратов.

Благодаря высокой термичности процесс фторирования сопровождался ростом температуры и скорости реагирования. За счет этого образующийся ТФЦ сублимировался по фронту реагирования и десублимировался на поверхности прореагировавшего циркона в более холодных частях “лодочки” и реактора в виде крупных игольчатых кристаллов длиной до 10 мм и толщиной до 3 мм.

В другой серии экспериментов навески цирконового концентрата или бадделеита массой до 10 кг фторировали в неподвижном слое фтором, который получали в промышленном среднетемпературном электролизере и подавали в 20 % избытке. Реактор изготовлен из никелевой трубы длиной 2 м и диаметром 160 мм. Исходный концентрат загружали в никелевую лодочку длиной 1.5 м, которую устанавливали в реактор. Перед началом экспериментов реактор пассивировали фтором. Взаимодействие цирконового концентрата со фтором начиналось при температуре 300 °С. О начале реакции судили по интенсивному повышению температуры в слое циркона.

В результате экспериментов в каждом опыте получено 8.6–9.2 кг ТФЦ с содержанием основного фторида не менее 99 %. За время

эксперимента через реактор пропущено фтора примерно на 50 % больше стехиометрически необходимого количества. Таким образом, удельный расход фтора составил 1.36 кг на 1 кг ТФЦ. При организации процесса фторирования в аппаратах с перемешиванием твердого продукта этот показатель должен существенно уменьшиться.

Результаты, полученные при фторировании в реакторах с неподвижным слоем циркона, использованы при выборе технологических параметров для фторирования цирконового сырья в опытно-промышленном аппарате, применяемом в урановом производстве. Схема установки представлена на рис. 2.

Фторирование проводили в стальном горизонтальном шнековом реакторе 4 со скребковой мешалкой 5, расположенным в ванне 2 с расплавленной селитрой. Для поддержания постоянной температуры ванны использовали электронагревательные элементы 3, установленные непосредственно в ванну. Реактор снабжен бункерами 7 и шнеками 13 и 6 для загрузки сырья и выгрузки продукта соответственно. Выходящие из реактора газы пропускали через электрофильтр 9 с вибратором 18 и разгрузочным устройством 8. Фтор в реак-

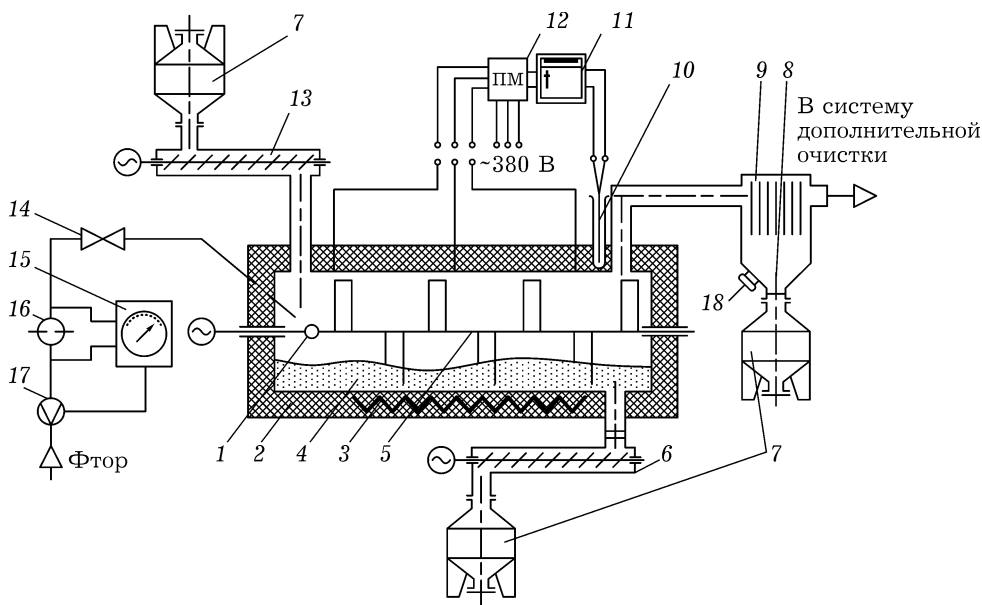


Рис. 2. Схема опытно-промышленной установки фторирования: 1 - подача фтора в реактор; 2 - ванна с расплавленной селитрой; 3 - электронагреватели; 4 - реактор; 5 - скребковая мешалка; 6 - шнек выгрузки; 7 - контейнер; 8 - устройство выгрузки из электрофильтра; 9 - электрофильтр; 10 - термопара; 11 - потенциометр; 12 - магнитный пускатель; 13 - шнек загрузки; 14 - вентиль; 15 - расходомер; 16 - мерная диафрагма; 17 - регулирующий клапан; 18 - вибратор.

тор подавали при температуре 40–50 °С. Контроль и регулирование расхода фтора осуществляли мерной диафрагмой 16, прибором 15 и регулирующим клапаном 17.

Температуру стенки реактора поддерживали постоянной в ходе фторирования – 350 °С. В реактор загрузили 360 кг цирконового концентрата и пропустили 330 кг фтора, что на 30 % больше стехиометрически необходимого количества.

В результате эксперимента за 110 ч из реактора получено 400 кг и выгружено из электрофильтра 65 кг ТФЦ. При этом удельный расход фтора составил 0.92 кг на 1 кг концентрата, что на 67.6 % меньше, чем в стационарных условиях. В случае организации непрерывного процесса фторирования избыток фтора можно уменьшить, как и в урановом производстве, до 5–10 %, что дополнительно повысит эффективность процесса [8].

Полученный ТФЦ представляет собой белый кристаллический порошок с желтоватым

оттенком и гранулометрическим составом от 0.05 до 1 мм. Желтоватый оттенок обусловлен незначительной долей (менее 0.02 %) в его составе никеля и других продуктов коррозии аппарата и мешалки. По этой причине, а также из-за повышенного содержания кислорода этот тетрафторид не пригоден для прямого кальциетермического восстановления и получения металлического циркония [1, 7]. Чтобы использовать такой ТФЦ в качестве металлургического полупродукта, его необходимо очистить от кислорода и других продуктов коррозии материала реактора. Для этой цели рекомендуется использовать процессы сублимации и десублимации.

#### СУБЛИМАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЕТРАФТОРИДА ЦИРКОНИЯ

Для проведения сублимационной очистки ТФЦ создана установка, схема которой представлена на рис. 3.

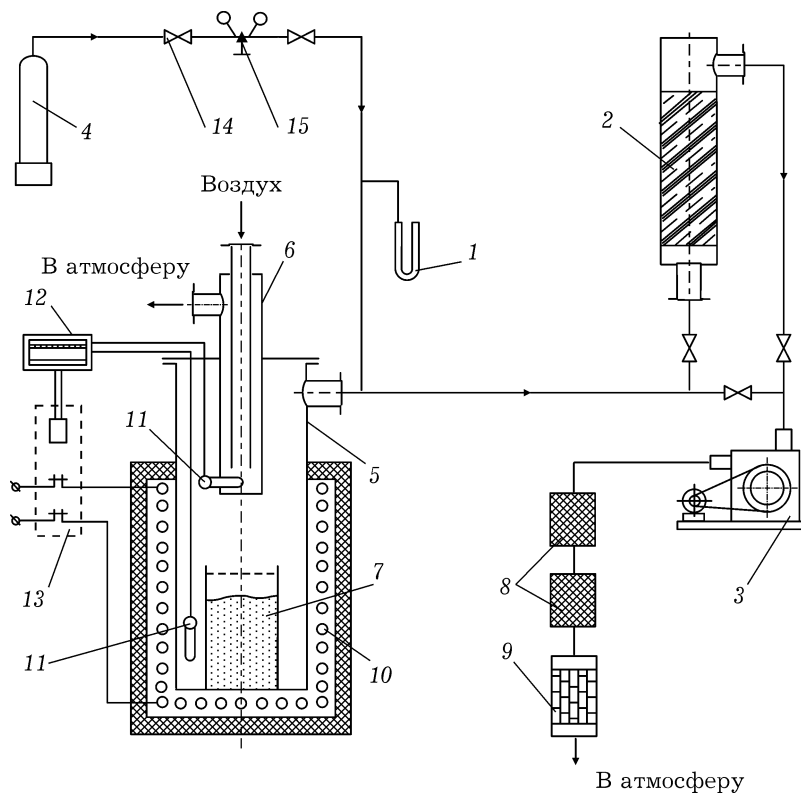


Рис. 3. Схема лабораторной установки для сублимационной очистки тетрафторида циркония: 1 – U-образный вакуумметр, 2 – колонка поглотительная, 3 – вакуумный насос, 4 – баллон с инертным газом, 5 – сублиматор, 6 – десублиматор, 7 – корундовый стакан, 8 – масляный фильтр, 9 – поглотитель, 10 – электропечь, 11 – термопара, 12 – КСП-4, 13 – электромагнитное реле, 14 – вентиль, 15 – газовый редуктор.

ТАБЛИЦА 1

Содержание примесей в десублимате ТФЦ в зависимости от числа циклов сублимационной очистки, мас. %

Число циклов очистки	Fe	N	O	Ti	C	Al	Ni	Hf
Однократная	0.04	0.006	0.01	<0.003	0.003	0.005	0.02	1.18
Двукратная	0.01	0.004	<0.01	<0.003	0.002	Н. п. ч.	<0.02	0.81
Трехкратная	0.001	Н. п. ч.	<0.01	Н. п. ч.	Н. п. ч.	Н. п. ч.	0.001	0.49

Примечание. Н. п. ч. – ниже предела чувствительности.

Тетрафторид циркония, полученный после фторирования циркона, загружали в корундовый стакан 7, который устанавливали в сублиматор 5. Сублиматор устанавливали в шахтную печь 10 и герметизировали. Установка снабжена вакуумным насосом 3, поглотительной колонкой 2, ловушками 8, 9 для газообразных и твердых продуктов реакции из сублиматора, вентилем 14, баллоном 4 для подачи в сублиматор аргона, средствами контроля температуры 12 и вакуума 1.

При температуре 700–850 °С ТФЦ сублимировался из стакана и десублимировался на охлаждаемой поверхности десублиматора 6 в виде плотной шарообразной друзы кристаллов (рис. 4).

С использованием указанной установки исследована зависимость степени сублимации и содержания количества примесей в десублимате от ряда факторов: гранулометрического состава исходного ТФЦ, температуры сублимации и продолжительности процесса, а также от количества циклов сублимации.

По результатам проведенных экспериментов разработан ряд рекомендаций для прове-

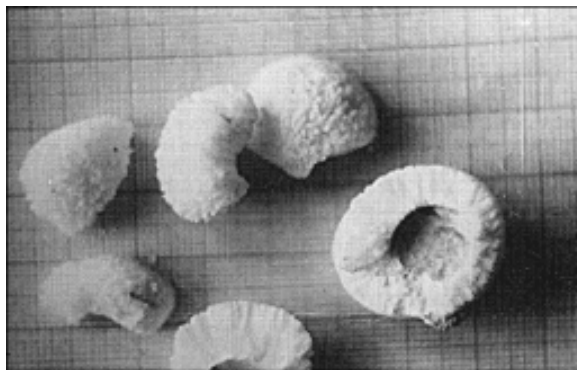


Рис. 4. Друзы кристаллов ТФЦ после десублимации на поверхности десублиматора.

дения опытов по сублимационной очистке ТФЦ в опытно-промышленных условиях:

- для достижения степени сублимации не менее 95 % размер частиц исходного порошкообразного ТФЦ не должен превышать 0.2 мм;
- вакуумную сублимацию ТФЦ следует проводить в температурном интервале 750–800 °С;
- количество циклов повторной сублимации ТФЦ зависит от назначения конечного продукта (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что в ТФЦ, сублимируемом однократно, помимо тетрафторида гафния присутствуют суммарно 0.087 мас. % примесей, в том числе 0.009 % азота и углерода. Такой продукт пригоден для получения циркониевых металлических порошков и сплавов на его основе, используемых в производстве легированных сталей [8].

Двукратная сублимация позволяет снизить суммарное содержание примесей в ТФЦ до 0.049 мас. %, а при трехкратной сублимации ТФЦ, сублимированного в каждом последующем цикле не менее чем на 95 %, общее содержание примесей снижается до 0.012 мас. %. Видно, что содержание гафния в ТФЦ после трехкратной сублимации снизилось с 2.0 мас. % в исходном продукте до 0.49 мас. %. Таким образом, путем многократной сублимации можно получать ТФЦ ядерной чистоты и по содержанию гафния.

Для получения очищенного ТФЦ в полупромышленных масштабах разработан, изготовлен и запущен в работу опытный вакуумный сублимационный аппарат “Ц” периодического действия с разовой загрузкой исходного ТФЦ до 20 кг.

Стальной цилиндрический корпус аппарата из жаропрочной стали 12 X18H10T снабжен снаружи водоохлаждаемой рубашкой. Десублиматор в виде съемного стакана из меди устанавливали внутрь корпуса с минимальным

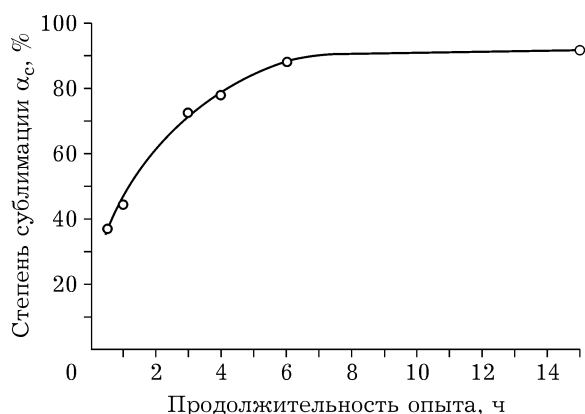


Рис. 5. Зависимость степени сублимации ТФЦ от продолжительности опыта.

зазором со стенкой аппарата. Сублиматор в виде трубы установили коаксиально внутри корпуса аппарата и закрепили на крышке аппарата. На сублиматоре по высоте закрепили несколько круглых тарелок, в которые загружали исходный ТФЦ. Во внутренней полости сублиматора установили электронагреватель из жаропрочного керамического стержня, на который навивали спираль из сплава ЭИ-935.

В процессе сублимации в аппарате контролировали давление и температуру ТФЦ непосредственно в тарелке в средней части сублиматора.

Процесс сублимации проводили в интервале температур 750–800 °С при остаточном давлении до 10 Па. По окончании эксперимента отключали электронагреватель в сублиматоре и заполняли установку инертным газом до атмосферного давления. Исследовали вли-

яние продолжительности опыта на степень сублимации ТФЦ при загрузке аппарата 18 кг ТФЦ. Определив массу остатка ТФЦ, рассчитали степень сублимации. Результаты исследований и расчетов приведены на рис. 5.

Видно, что с увеличением продолжительности процесса сублимации степень сублимации тетрафторида возрастает, однако полной его сублимации не происходит. За первый час возгоняется около 45 % продукта, после 6 ч – 90 %. Химический анализ остатков после сублимации показал, что они состоят из нелетучих продуктов коррозии аппарата фторирования, сублиматора, а также недофторированного циркона, остатков ТФЦ и смеси фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ).

Многочисленные анализы сублимированного ТФЦ показали, что получаемый продукт соответствует составу, приведенному в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что по содержанию примесей ТФЦ, очищенный вакуумной сублимацией в аппарате “Ц”, сопоставим с гексафтороцирконатом калия, который соответствует ТУ 6-09-3934-75 и применяется в качестве металлургического полупродукта для производства металлического циркония и его сплавов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена и экспериментально доказана в полупромышленных условиях фторидная технология переработки цирконовых концентратов с использованием элементного фто-

ТАБЛИЦА 2

Химический состав десублимата ТФЦ, полученного в аппарате “Ц”

Примесь	Содержание, мас. %	Примесь	Содержание, мас. %
O	≤0.02	Be	10 <sup>-3</sup>
N	<1 · 10 <sup>-4</sup>	Sn	н/о
C	1 · 10 <sup>-3</sup>	V	н/о
Si	<1 · 10 <sup>-3</sup>	Cr	<10 <sup>-3</sup>
Ti	<1 · 10 <sup>-3</sup>	Pb	<10 <sup>-3</sup>
Ni	<1 · 10 <sup>-3</sup>	Mn	<10 <sup>-4</sup>
Fe	<3 · 10 <sup>-3</sup>	Ca	3 · 10 <sup>-3</sup>
Al	10 <sup>-2</sup>	Hf	0.7–1.1
Cu	2 · 10 <sup>-3</sup>	Mo	н/о

Примечание. Н/о – не обнаружено.

ра и получением тетрафторида циркония. Показана практическая возможность очистки тетрафторида циркония от примесей путем вакуумной сублимации. Предложена конструкция сублимационного аппарата, который изготовлен и испытан в условиях действующего производства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. с. 1754659 РФ, 1992.
- 2 Зинченко В. Ф., Быков А. А. // Фторидные технологии: тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2009. С. 42.
- 3 Пат. 2190031 РФ, 2002.
- 4 Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
- 5 Радионуклиды в технологии переработки концентратов редких и редкоземельных металлов / под ред. д-ра геол.-мин. наук акад. Н. П. Лаврова. Томск: Изд-во НТЛ, 2015. 280 с.
- 6 Шаталов В. В., Никонов В. И., Коцарь М. Л., Болдырев В. А., Никольский А. Л. // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: матер. науч.-техн. конф. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. 288 с.  
URL: <http://helion-ltd.ru/zirconium-and-hafnium/> (дата обращения 12.04.2017).
- 7 Ажажа А. В., Вьюгов П. Н., Лавриненко С. Д., Пилипенко Н. Н., Рябоконт А. Р., Шишкин В. Н., Чеченев Н. Д., Мухачев А. П., Линдт К. А., Лахов А. М., Попов В. И., Уманец М. П., Коцарь М. Л., Никонов В. И. // Вопр. атомной науки и техники. 2000. № 4. С. 93–97.
- 8 Андреев Г. Г., Кобзарь Ю. Ф., Гузеева Т. И., Белозеров Б. П. Пути развития и современное состояние технологии гексафторида урана: учеб. пособие. Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2014. 101 с.

