

УДК 669.296.297

DOI: 10.15372/KhUR20160609

## Технологический каскад для очистки тетрафторида циркония от гафния с использованием диоксида циркония

И. Ю. РУСАКОВ<sup>1</sup>, А. С. БУЙНОВСКИЙ<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» (СТИ НИЯУ МИФИ),  
Северск, Россия

E-mail: IYRusakov@mephi.ru

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

(Поступила 03.12.15; после доработки 20.05.16)

### Аннотация

Предложен и исследован способ хемосорбционной очистки тетрафторида циркония от гафния путем пропускания паров исходной смеси тетрафторидов циркония и гафния через слой сорбента из диоксида циркония. При этом происходит обменное взаимодействие паров тетрафторида гафния с твердым порошкообразным диоксидом циркония и образование летучего тетрафторида циркония (ТФЦ) и нелетучего диоксида гафния. Рассмотрена термодинамика процесса и показана возможность обменного взаимодействия между диоксидом циркония и тетрафторидом гафния (ТФГ). Экспериментально определена толщина слоя диоксида циркония, необходимая для получения как ТФЦ ядерной чистоты по содержанию гафния (0.01 мас. % и менее), так и концентрата гафния с концентрацией почти 100 % в диоксиде циркония. На основе опытных данных рассчитан равновесный коэффициент хемосорбционного процесса разделения тетрафторидов циркония и гафния. С использованием равновесного коэффициента рассчитан технологический каскад, состоящий из трех основных узлов – узла очистки ТФЦ от ТФГ, узла получения концентрата гафния и узла фторирования. Каскад этот безотходный и позволяет утилизировать отходы циркониевого производства. Способ хемосорбционной очистки ТФЦ от гафния и схема технологического каскада защищены патентами РФ.

**Ключевые слова:** фторидная технология, сублимация, тетрафториды циркония и гафния, диоксид циркония, хемосорбция, очистка, десублимация, технологический каскад

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема разделения циркония и гафния осложняется тем, что их химические свойства близки из-за сходства в строении атомов. Одно из перспективных направлений развития и усовершенствования технологий циркония и гафния – использование элементного фтора, т. е. технология, в которой элементный фтор применяют для получения тетрафторидов циркония и гафния и далее эти продукты используются на всех переделах технологического процесса, вплоть до получения кондиционного, ядерно-чистого металла.

Основные переделы фторидной технологии циркония: фторирование сырья газообразным фтором, очистка фторидов циркония и гафния от примесей, разделение тетрафторидов циркония и гафния друг от друга, получение металлических циркония и гафния и их сплавов.

В развитие безводных способов мы впервые предложили [1] для очистки тетрафторида циркония (ТФЦ) от тетрафторида гафния (ТФГ) использовать активную насадку из диоксида циркония (хемосорбция), пропуская пары исходного ТФЦ, содержащего ТФГ, через слой или над слоем диоксида циркония (рис. 1).

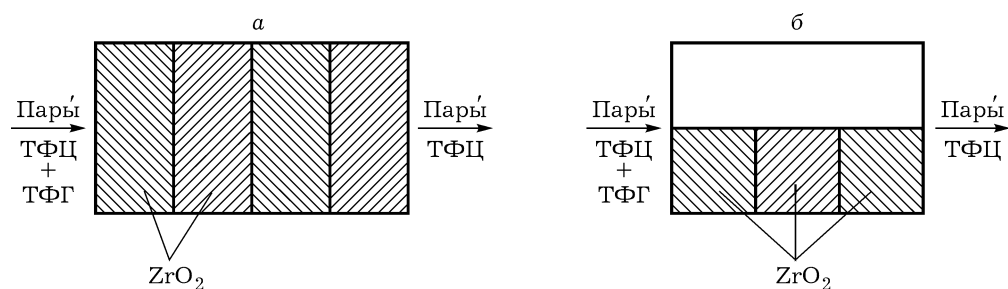


Рис. 1. Схемы очистки паров ТФЦ от ТФГ через слой (а) или над слоем (б) диоксида циркония.

При этом протекает следующая реакция обмена:  $ZrO_2(\text{тв}) + HfF_4(\text{пар}) \leftrightarrow HfO_2(\text{тв}) + ZrF_4(\text{пар})$  (1)

Тетрафторид циркония в этих же условиях может образовывать только оксифториды циркония, которые при температуре выше 773 К термически неустойчивы [2]. Поэтому можно ожидать, что при взаимодействии смеси паров ТФЦ и ТФГ с диоксидом циркония гафний будет концентрироваться в твердой фазе диоксида, а цирконий – в паре.

В табл. 1 представлены результаты термодинамического расчета энергии Гиббса ( $\Delta G_T^0$ ) и константы равновесия ( $K_p$ ) для реакции (1) в зависимости от температуры. Видно, что для реакции (1) энергия Гиббса в области температур сублимации тетрафторидов циркония и гафния 700–1300 К имеет отрицательные значения, т. е. эта реакция термодинамически возможна.

В данной работе исследована возможность разделения ТФЦ и ТФГ предложенным методом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в цилиндрическом аппарате горизонтального исполнения (рис. 2).

Аппарат условно разделен на три части: в левую часть помещали исходный ТФЦ, содержащий ТФГ, в среднюю – насадку из диоксида циркония, в правой происходила десублимация продукта. Температуру контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары и вторичного прибора КСП-4.

В условиях опыта (давление и температура), обеспечивающих сублимацию ТФЦ, содержащего ТФГ, смесь их паров пропускали через слой диоксида циркония. Пары обогащались по ТФЦ, согласно уравнению (1), и десублимировались на охлаждаемой поверхности десублиматора. По окончании процесса и охлаждения аппарата отбирали усредненные пробы с десублиматора и диоксида циркония для определения содержания гафния. Анализ проб на содержание гафния проводили флуоресцентным рентгенометрическим методом с применением дифференциального рентгеновского анализатора “ДАР-3”, изготовленного в единичном экземпляре в НИИ интроскопии при Томском политехническом университете. Содержание гафния в исходном ТФЦ составляло 2.01 мас. %. Диоксид циркония использовали в виде порошка,

ТАБЛИЦА 1

Энергия Гиббса  $\Delta G_T^0$  и константа равновесия  $K_p$  для реакции (1)

Температура, К	$-\Delta G_T^0$ , кДж/моль	$K_p$	Температура, К	$-\Delta G_T^0$ , кДж/моль	$K_p$
700	40.71	1090	1050	42.84	135.0
750	40.92	709	1100	43.01	110.0
800	41.21	489	1150	43.26	92.4
850	41.55	358	1200	43.47	77.9
900	41.92	271	1250	43.72	67.2
950	42.26	211	1300	44.06	59.0
1000	42.55	167	–	–	–

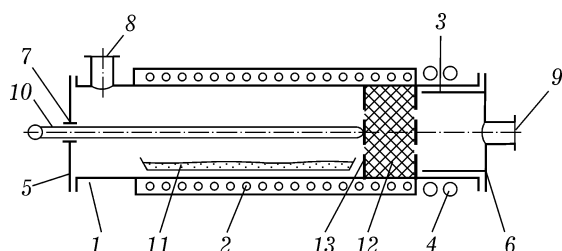


Рис. 2. Схема лабораторного сублиматора-десублиматора: 1 – реторта; 2 – электропечь; 3 – десублиматор; 4 – охлаждающий змеевик; 5, 6 – крышка; 7 – ввод термопары; 8 – вход инертного газа; 9 – выход инертного газа; 10 – термопара; 11 – исходный ТФЦ; 12 – диоксид циркония; 13 – сетка.

состоящего на 85.1 % из фракции до 0.05 мм, 9.5 % – фракции 0.05–0.063 мм, на 4.8 % – фракции размером 0.063–0.1 мм с содержанием гафния 0.01–0.07 мас. %.

Исследовали влияние толщины слоя диоксида циркония на эффективный коэффициент разделения  $\beta$ , определяемый по формуле  $\beta = x_0/y_0$  (2) где  $x_0, y_0$  – концентрации гафния в исходном ТФЦ и десублимате соответственно, мас. %.

Опыты проводили при температуре слоя диоксида циркония (1035±3) К с массой исходного ТФЦ 30.0 г.

Средние результаты по двум параллельно проведенным экспериментам приведены в табл. 2. Видно, что эффективный коэффициент разделения ТФЦ и ТФГ значительно выше при пропускании смеси паров через слой диоксида циркония (опыты № 2–5) по сравнению с простой сублимацией (опыт № 1). Кроме того, с увеличением толщины слоя ди-

оксида циркония эффективность разделения ТФЦ и ТФГ существенно возрастает.

Экспериментально исследована возможность получения предложенным способом ТФЦ, соответствующего техническим условиям на материал ядерной чистоты (содержание гафния не более 0.01 % по ТУ 6-09-2486–77). Проведен ряд опытов, заключающихся в многократном пропускании паров одного и того же образца ТФЦ массой 40.0 г через слой диоксида циркония толщиной 18–24 мм при температуре (1073±5) К. Содержание гафния в исходном диоксиде циркония составляло (2.4±0.1) и (0.06±0.01) мас. %.

Результаты проведенных экспериментов показаны на рис. 3. Видно, что более высокую степень очистки ТФЦ от гафния можно обеспечить, используя в качестве сорбента диоксид циркония с меньшей концентрацией гафния. При содержании гафния в исходном диоксиде (2.4±0.1) мас. % график зависимости концентрации гафния в десублимате от толщины слоя (кривая 1) имеет горизонтальный участок, и дальнейшего снижения концентрации гафния в десублимате не происходит. Это указывает на то, что в системе, при взаимодействии паровой и твердой фаз, согласно уравнению (1), устанавливается равновесие. При использовании в качестве сорбента диоксида циркония с содержанием гафния (0.06±0.01) мас. % (кривая 2), в десублимате содержание гафния непрерывно снижается, и ТФЦ с концентрацией гафния, соответствующей техническим условиям на ТФЦ ядерной чистоты, получен при прохождении

ТАБЛИЦА 2

Эффективный коэффициент разделения циркония от гафния ( $\beta$ ) в зависимости от толщины слоя диоксида циркония

Номер опыта	Толщина слоя $ZrO_2$ $h$ , мм	Концентрация гафния, мас. %		Степень сублимации $\alpha$ , %	$\beta$
		Исходный ТФЦ ( $x_0$ )	Десублимат ( $y_0$ )		
<b>Простая сублимация</b>					
1	0	2.01	1.52	93.52	1.32±0.18
<b>Через слой диоксида циркония</b>					
2	18	2.01	0.96	96.13	2.09±0.20
3	21	2.01	0.68	97.20	2.96±0.18
4	35	2.01	0.67	97.43	2.98±0.26
5	53	2.01	0.53	98.13	3.79±0.30

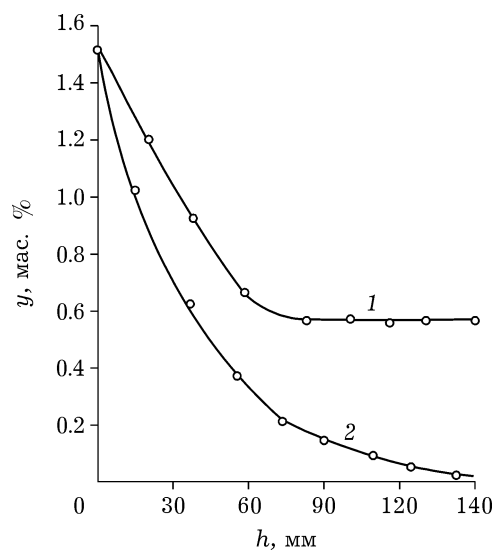


Рис. 3. Зависимость содержания гафния в десублимате ( $y$ ) от толщины слоя диоксида циркония ( $h$ ) при различной исходной концентрации в нем гафния, мас. %: 1 – ( $2.4 \pm 0.1$ ); 2 – ( $0.06 \pm 0.01$ ).

паров ТФЦ через слой диоксида циркония толщиной 140 мм.

С целью определения равновесия в системе смеси паров ТФЦ и ТФГ – твердая оксидная фаза провели эксперименты по взаимодействию этих фаз с достижением значений их равновесных концентраций при различных температурах. При этом коэффициенты разделения  $K$  определяли как

$$K = x(100 - y)/y(100 - x) \quad (3)$$

где  $x$ ,  $y$  – концентрация гафния в оксидной фазе после опыта и в десублимате соответственно, мас. %.

На рис. 4 представлены результаты проведенных опытов.

Выделяются три вида зависимости концентрации гафния в оксидной фазе от продолжительности пропускания через ее слой паров ТФЦ и ТФГ. Для первого вида характерно наличие участка, на котором концентрация возрастает, что соответствует случаю, когда начальное содержание гафния в диоксиде меньше равновесного (см. рис. 4, кривые 1). Во втором случае концентрация не зависит от продолжительности взаимодействия фаз (кривая 2) по причине равенства начальной и равновесной концентраций гафния в диоксиде при данном содержании этого элемента в паре. Третий вид графиков имеет участок снижения концентраций (кривая 3)

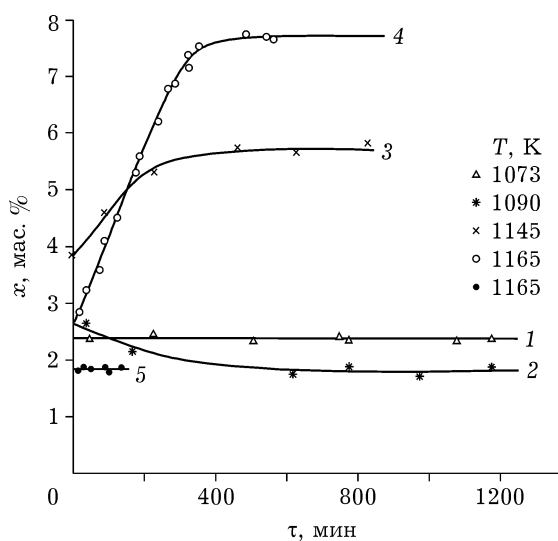


Рис. 4. Зависимость содержания гафния в диоксиде циркония ( $x$ ) от продолжительности взаимодействия ( $\tau$ ) при различных температурах. Начальная концентрация гафния в диоксиде: 1 – меньше равновесной, 2 – равна равновесной, 3 – больше равновесной.

вследствие превышения начальной концентрации гафния в диоксиде над его равновесной концентрацией в твердой фазе.

На всех кривых имеется горизонтальный участок, который соответствует состоянию равновесия в системе.

По результатам проведенных экспериментов рассчитан равновесный коэффициент разделения циркония и гафния в исследуемом интервале температур 1073–1165 К, который составил ( $4.4 \pm 0.1$ ).

Полученное значение равновесного коэффициента разделения в соответствии с выражением (3) позволяет утверждать, что для получения ТФЦ с содержанием гафния 0.01 мас. % требуется диоксид циркония с концентрацией этой примеси не более 0.044 мас. %.

С целью проверки возможности получения диоксида с концентрацией гафния, близкой к 100 %, через слой диоксида циркония с начальной концентрацией гафния 0.02 мас. % при температуре 1147 К и остаточном давлении ( $370 \pm 30$ ) Па пропускали пары ТФГ, содержащего 0.066 мас. % циркония. Периодически, через каждые 170 мин взаимодействия, контролировали концентрацию гафния в диоксиде и измеряли толщину слоя диоксида циркония, через который проходили пары ТФГ. Зафиксировали следующие концентрации гафния в твердой фазе, мас. %: 54.8, 81.3, 91.9, 96.8, 99.95 (рис. 5).

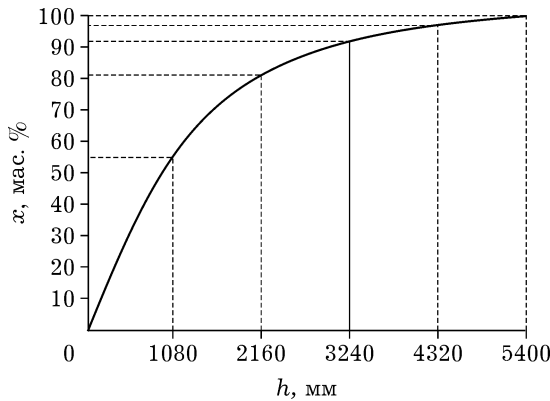
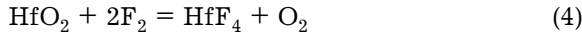


Рис. 5. Зависимость содержания (x) гафния в диоксиде от толщины слоя диоксида (h).

Видно, что для получения гафниевого концентрата с содержанием гафния более 99 % достаточно пропустить пары ТФГ, содержащие 0.066 мас. % циркония, через слой диоксида циркония толщиной 5.4 м с начальной концентрацией гафния 0.02 мас. %.

Предложенный способ очистки ТФЦ от гафния может быть использован и для получения гафния, очищенного от циркония. Для этого диоксид циркония, обогащенный по гафнию, надо разделить на две части. Одну из них фторируют, например, газообразным фтором:



Образовавшуюся смесь фторидов циркония и гафния направляют на взаимодействие со второй частью диоксида, осуществляя тем самым вторую ступень разделения с получением диоксида гафния, который содержит цирконий в количестве менее 1.0 мас. %. Схема предлагаемого технологического каскада [4] показана на рис. 6.

Каскад состоит из одной ступени (1) разделения циркония и гафния с использованием диоксида циркония и одной ступени (2) обогащения диоксида гафнием.

Массовые потоки всех материалов определяли из уравнения материального баланса для массообменных аппаратов. При этом расходы продуктов выражали через относительные массы металлических циркония и гафния.

Расчет каскада проводили с применением принципов, изложенных в работе [5], со следующими исходными данными:

1) движение фаз осуществляется противотоком;

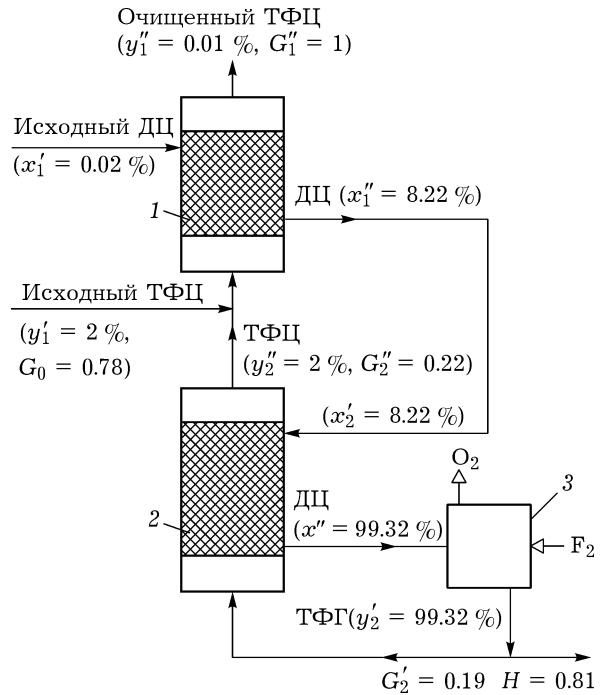


Рис. 6. Схема технологического каскада. 1 – ступень очистки ТФЦ от гафния; 2 – ступень концентрирования гафния в диоксиде циркония (ДЦ); 3 – аппарат фторирования.

2) концентрация гафния, мас. %: в исходном ТФЦ 2.0; в очищенном ТФЦ 0.01; в исходном диоксиде циркония 0.02; в конечном диоксиде циркония 99.0.

Содержание гафния в потоках каскада определяли по формуле (3).

Уравнение, отражающее баланс общей массы циркония и гафния на  $i$ -й ступени, имеет вид

$$G'_i + D'_i = G''_i + D''_i \quad (5)$$

Уравнение материального баланса по гафнию в этих потоках имеет вид

$$y'_i G'_i + x'_i D'_i = y''_i G''_i + x''_i D''_i \quad (6)$$

где  $y'_i, y''_i$  – концентрации гафния в потоке исходного ТФЦ и в десублимате соответственно, мас. доли;  $x'_i, x''_i$  – концентрации гафния в исходном диоксиде и диоксиде, обогащенном по гафнию соответственно, мас. доли.

Расход гафния  $\Delta D_i$ , вступающего в реакцию по уравнению (1), составляет

$$\Delta D_i = D'_i (1 - x'_i) - D''_i (1 - x''_i) \quad (7)$$

Расход гафния  $\Delta G_i$  с ТФГ, образующимся по уравнению (1), будет равен

$$\Delta G_i = G'_i y'_i - G''_i y''_i \quad (8)$$

Диоксид циркония и ТФГ вступают в реакцию (1) в эквимольных соотношениях, следовательно

$$D'_i(1 - x'_i) - D''_i(1 - x''_i) = (G'_i y'_i - G''_i y''_i) \frac{A_1}{A_2} \quad (9)$$

где  $A_1, A_2$  – атомные массы циркония и гафния соответственно.

Решая совместно систему уравнений (5), (6) и (9), находим:

1) для первой ступени очистки циркония от гафния, в которой  $x'_1 = y''_1$ :

$$G'_1 = \frac{1 - x'_1 [1 - (A_1 / A_2)]}{1 - y''_1 [1 - (A_1 / A_2)]} G''_1 \quad (10)$$

$$D''_1 = \frac{y'_1 - x'_1}{x''_1 - x'_1} G'_1 \quad (11)$$

2) для второй ступени концентрирования гафния, в которой  $x''_2 = y'_2$ :

$$G''_2 = \frac{1 - y''_2 [1 - (A_1 / A_2)]}{1 - y_H [1 - (A_1 / A_2)]} G'_2 \quad (12)$$

$$G''_2 = \frac{x''_2 - y_H}{y''_2 - y_H} D'_2 \quad (13)$$

где  $y_H$  – концентрация гафния в продукте, очищенном от циркония, мас. доли.

Остальные расходы определяли по уравнению (5). Кроме того, использовали уравнения материального баланса для следующих операций:

– деление потоков диоксида

$$D''_2 = H + G'_2 \quad (14)$$

– смешение потоков тетрафторида

$$G''_2 + G_0 = G'_1 \quad (15)$$

где  $G_0$  – поток исходного ТФЦ.

Полученные значения расходов проверяли по уравнениям материального баланса всего каскада:

– по общей массе:

$$D''_1 = \frac{y'_1 - x'_1}{x''_1 - x'_1} G'_1 \quad (16)$$

– по массе гафния:

$$y_0 G_0 + x'_1 D'_1 = y''_1 G''_1 + x''_1 H \quad (17)$$

Рассчитанные значения концентраций и расходов, определенные по уравнениям (5), (10)–(17), показаны на рис. 5. Расходы выражены в отношениях масс металлов к потоку  $G''_1$ , а концентрации – в массовых процентах по гафнию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из результатов расчетов и проведенных экспериментов следует, что предлагаемый технологический каскад позволяет получить за одну ступень разделения тетрафторид циркония с содержанием гафния 0.01 мас. % из исходного ТФЦ с концентрацией гафния 2.0 мас. %, а на второй ступени обогащения получить гафниевый концентрат с содержанием гафния более 99 %.

Кроме того, предложенный каскад позволяет утилизировать отходы циркониевого производства и при этом исключает образование отходов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 2457265 РФ, 2012.
- 2 Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971. 115 с.
- 3 Девярых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Глубокая очистка веществ. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1974. 160 с.
- 4 Пат. 2434957 РФ, 2011.
- 5 Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов: пер. с англ. М.: Атомиздат, 1960. 528 с.