УДК 669.296.297

ОЧИСТКА ЦИРКОНИЯ ОТ ГАФНИЯ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Русаков Игорь Юрьевич[1],
IYRusakov@mephi.ru

Софронов Владимир Леонидович[1],
VLSofronov @mephi.ru

Макасеев Юрий Николаевич[1],
YNMakaseev @mephi.ru

[1] Северский технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Россия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65.

Актуальность *исследования обусловлена тем, что в атомной энергетике требуется ядерно-чистый цирконий, содержащий не более 0,01–0,05 мас. % гафния, т. к. последний имеет высокое сечение захвата «тепловых» нейтронов. «Сухая» фторидная технология переработки цирконий-содержащего сырья состоит из стадий фторирования элементным фтором сырья, очистки от примесей и разделения тетрафторидов циркония и гафния, а также металлотермического получения циркония, гафния и сплавов на их основе. Наиболее трудной операцией является очистка тетрафторида циркония от тетрафторида гафния, т. к. их свойства весьма близки.*

Цель работы: *определение и исследование наиболее эффективного способа очистки тетрафторида циркония от гафния, пригодного для использования в промышленных условиях.*

Методы исследования: *теоретический расчёт и экспериментальное определение коэффициента разделения фторидов циркония и гафния в расплаве фторида калия.*

Результаты. *Проведены расчёты, которые показали, что использование фторида калия увеличивает коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния по сравнению с вакуумной сублимацией без разделительных агентов; увеличение содержания фторида калия в разделяемой смеси фторидов приводит к увеличению эффективности процесса разделения и при содержании фторида калия 0,12 мас. долей коэффициент разделения достигает максимального значения; температура незначительно влияет на коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния. Эксперименты подтвердили результаты расчёта, что при начальной концентрации фторида калия 12 мас. % и степени сублимации 68,0 %, коэффициент очистки составляет 2,59. Несмотря на то, что коэффициент очистки в присутствии фторида калия достаточно высокий, однако за одну ступень разделения снизить концентрацию гафния в тетрафториде циркония с 2 до 0,05 % и ниже не удаётся. Поэтому были проведены несколько последовательных процессов сублимации тетрафторида циркония. Десублимат, полученный после двукратной вакуумной сублимации тетрафторида циркония с содержанием гафния 0,82 мас. %, спекали с фторидом калия и подвергали вакуумной сублимации. Полученный десублимат исследовали на содержание в нём гафния, смешивали с фторидом калия, и так опыт повторяли несколько раз. Из результатов опытов следует, что, хотя эффективность очистки снижается по мере уменьшения концентрации гафния, достаточно шести циклов очистки для получения тетрафторида циркония реакторной (ядерной) чистоты.*

Выводы. *Предложены и исследованы методы разделения тетрафторидов циркония и гафния из фторидных расплавов с щелочными металлами. Было показано, что коэффициент разделения тетрафторидов достигает значения 2,59. Этот метод позволяет получить тетрафторид циркония реакторного качества.*

Ключевые слова:
Тетрафторид циркония, тетрафторид гафния, фторид калия, расплав, сорбционное разделение, коэффициент разделения.

Введение

Цирконий, содержащий не более 0,01–0,05 мас. % гафния требуется для применения в ядерной энергетике, т. к. последний имеет высокое сечение захвата «тепловых» нейтронов [1–3]. В Северском технологическом институте НИЯУ МИФИ проводятся исследования по разработке «сухой» фторидной технологии переработки различного цирконий-содержащего сырья, которая включает следующие основные стадии: фторирование элементным фтором, очистка от примесей и разделение тетрафторидов циркония и гафния и металлотермическое восстановление металлов. Наиболее трудной операцией является очистка тетрафторида циркония (ТФЦ) от тетрафторида гафния (ТФГ), т. к. их свойства весьма близки.

В мировой практике цирконий технической чистоты получают в виде губки методами магниетермии, восстанавливая магнием тетрахлорид циркония, и кальциетермии, восстанавливая кальцием тетрафторид циркония. Содержание циркония в циркониевой губке технической чистоты составляет 99,0–99,8 %.

Удаление примесей из металлических слитков циркония до ядерной чистоты производят следующими методами:

- перегонка в вакууме;
- термическое разложение летучих соединений металлов карбонильным или йодидным способом;
- зонная плавка;
- электрохимическое рафинирование металлов [4].

Очистку тетрафторида циркония от тетрафторида гафния можно осуществлять как многократной вакуумной сублимацией тетрафторидов, так и сублимацией тетрафторидов в присутствии активных добавок (фторидов железа, никеля, кобальта, каль-

ция и других). В первом случае для очистки циркония от гафния до ядерной чистоты требуется проведение 10–12 циклов сублимации, во втором – до 8 циклов. Применение указанных активных добавок увеличивает коэффициент разделения циркония от гафния и сокращает число циклов сублимации, однако их количество остаётся достаточно большим для использования в промышленных масштабах [5]. Кроме того, есть трудности, связанные с регенерацией этих активных добавок (сорбентов) после их использования, поэтому работы по поиску оптимальных по составу и свойствам активных добавок остаются актуальными.

При выборе активных добавок (сорбентов) следует придерживаться следующих правил [6]:

1) они должны увеличивать разность относительных летучестей тетрафторидов циркония и гафния;
2) сорбенты должны быть менее летучими, чем разделяемые компоненты, безопасными в обращении, доступными и иметь низкую стоимость;
3) сорбенты не должны корродировать аппаратуру и разлагаться при температурах разделения.

Наиболее полно этим требованиям удовлетворяет фторид калия. Во-первых, присутствуя в смеси разделяемых тетрафторидов циркония и гафния в виде фтороциркоината и фторогафната калия, он способствует очистке циркония от гафния [7, 8]. Во-вторых, являясь отходом при получении металлического циркония электролизом фтороциркоината калия, фторид калия доступен и дёшев, а по токсичности и коррозионному воздействию на оборудование он не превышает тетрафториды циркония и гафния. Фторид калия не разлагается при температурах до 1000 °С и при этом имеет низкую упругость паров.

Методы исследования и характеристики исследованных веществ

Расчёт коэффициента разделения фторидов циркония и гафния в присутствии фторида калия. При сублимации веществ, имеющих различные температуры возгонки, коэффициент разделения K (или относительная летучесть) выражается как отношение упругостей паров над чистыми компонентами [9, 10] по формуле (1)

$$K = \frac{P_1^0}{P_2^0}, \quad (1)$$

где P_1^0, P_2^0 – упругости паров тетрафторидов циркония и гафния, соответственно.

Для реальной бинарной системы, путём введения коэффициентов активности, получим

$$K = \frac{P_1^0 \cdot \gamma_1^0}{P_2^0 \cdot \gamma_2^0}, \quad (2)$$

где γ_1^0, γ_2^0 – коэффициенты активности тетрафторидов циркония и гафния, соответственно.

Для разбавленных растворов с содержанием гафния в цирконии менее 3 мас. % [11] коэффициент активности микрокомпонента (HfF_4) γ_2^0 можно принять равным 1 (неограниченно смешивающихся между собой). При этом относительная летучесть K_0 не зависит от степени разбавления, и её можно определить по формуле (3):

$$K_0 = \frac{P_1^0 \cdot \gamma_1^0}{P_2^0}, \quad (3)$$

где K_0 – относительная летучесть для бесконечно разбавленных растворов.

При введении в систему активной добавки значение относительной летучести изменится. Зависимость между коэффициентом разделения в присутствии активной добавки $K_р$ и коэффициентом разделения бинарной смеси выражается формулой (4) [12]:

$$\frac{K_р}{K} = \frac{\gamma_{1a} \cdot \gamma_2^0}{\gamma_1^0 \cdot \gamma_{2a}}, \quad (4)$$

где γ_{1a}, γ_{2a} – коэффициенты активности тетрафторидов циркония и гафния в присутствии активной добавки.

Подставив это выражение в формулу (2), получим

$$K_р = \frac{P_1^0 \cdot \gamma_{1a}}{P_2^0 \cdot \gamma_{2a}}. \quad (5)$$

Для расчёта коэффициента разделения $K_р$ тетрафторидов циркония и гафния в присутствии фторида калия, когда содержание фторида гафния более 3 мас. %, следует использовать формулу (5). В том же случае, когда содержание фторида гафния менее 3 мас. %, что соответствует смеси ТФЦ и ТФГ, полученной путём фторирования природных концентратов (циркона и бадделеита), формулу (5) можно преобразовать в формулу (6)

$$K_р = \frac{P_1^0 \cdot \gamma_{1a}}{P_2^0}, \quad (6)$$

т. е. коэффициент активности фторида гафния (γ_{2a}) можно принять равным 1.

Упругости паров тетрафторидов циркония и гафния можно рассчитать по уравнениям [13, 14]:

$$\lg P_1^0 = -\frac{11597}{T} + 14{,}825, \quad (7)$$

$$\lg P_2^0 = -\frac{11895}{T} + 14{,}435, \quad (8)$$

где P выражено в Па.

Уравнение (7) применимо при температурах 889–1177 К, а уравнение (8) – при 924–1229 К, т. е. соответствуют температурному интервалу сублимационной очистки ТФЦ от ТФГ (973–1123 К).

В литературе нет сведений о значениях коэффициента активности тетрафторидов циркония и гафния в бинарной и в тройной смеси с фторидом калия, поэтому используем формулу Мюллера [15], которая позволяет приближённо рассчитать активность ТФЦ в присутствии фторида калия по имеющимся диаграммам систем $KF – ZrF_4$ и $KF – HfF_4$

$$\lg a = \Delta H\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)+\Delta C_p\left(2{,}3\lg\frac{T_0}{T}-\frac{T_0-T}{T}\right), \quad (9)$$

где a – активность кристаллизующегося компонента; T_0, T – температуры кристаллизации (плавления) чистого компонента и смеси, соответственно, К; ΔH – теплота плавления чистого компонента, Дж/моль; ΔC_p – разность теплоёмкостей чистого компонента в твёрдом и жидком состоянии, Дж/(моль·К).

Перерасчёт активности с температуры кристаллизации T до любой температуры T_1 можно проводить по формуле [16]:

$$\lg a_{T_1} = \frac{T}{T_1}\lg a + \frac{T_1-T}{T}\lg x, \quad (10)$$

где x – мольная доля компонента в расплаве.

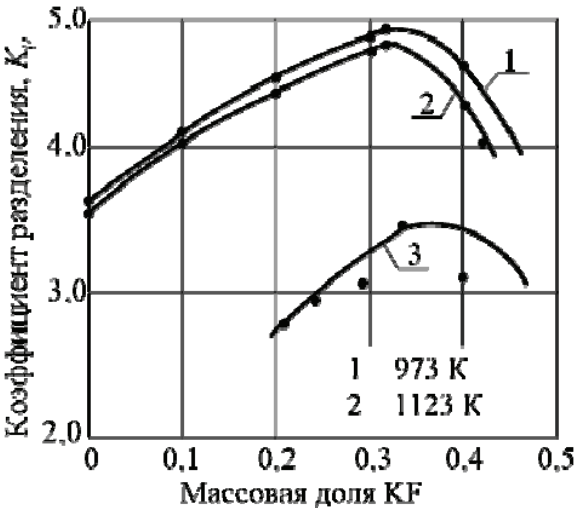
Результаты расчёта коэффициента разделения тетрафторидов циркония и гафния в смеси с KF, проведённые по формулам (5)–(10), представлены в табл. 1, а для температур 973 и 1073 К графически представлены на рис. 1 (кривые 1, 2).

Таблица 1. *Термодинамические характеристики разделения смеси тетрафторидов циркония и гафния в присутствии фторида калия*

Table 1. *Thermodynamic characteristics of separation of a mixture of zirconium and hafnium tetrafluorides in the presence of potassium fluoride*

Температура, К Temperature, K	Упругость пара, Па Steam tension, Pa		Содержание фторида калия, доли Potassium fluoride content, fractions		Активность a тетрафторида в смеси с KF Activit a of tetrafluoride in mixture with PF		Коэффициент активности, γ Activity coefficient, γ		Коэффициент разделения, K_p Separation factor, F_s
	ТФЦ ZTF	ТФГ HTF	моль mole	мас. weight	ТФЦ ZTF	ТФГ HTF	ТФЦ ZTF	ТФГ HTF	
973	628	173	0	0	1,00	1,00	1,00	1,00	3,62
			0,10	0,04	1,00	1,00	1,11	1,11	4,02
			0,20	0,07	1,00	0,99	1,25	1,24	4,52
			0,30	0,11	0,95	0,91	1,26	1,28	4,91
			0,33	0,12	0,92	0,84	1,37	1,26	4,96
			0,40	0,14	0,76	0,68	1,27	1,13	4,61
			0,42	0,15	0,64	0,59	1,11	1,02	4,02
			0,50	0,18	0,65	0,33	1,29	0,66	4,67
1023	2640	729	0	0	1,00	1,00	1,00	1,00	3,64
			0,10	0,04	1,00	1,00	1,11	1,11	4,04
			0,20	0,07	0,99	0,98	1,26	1,22	4,51
			0,30	0,11	0,93	0,80	1,34	1,38	4,86
			0,33	0,12	0,80	0,83	1,35	1,34	4,91
			0,40	0,14	0,75	0,67	1,24	1,12	4,52
			0,42	0,15	0,63	0,58	1,08	1,00	3,93
			0,50	0,18	0,62	0,33	1,24	0,66	4,53

Из данных, приведённых в табл. 1 и рис. 1 (кривые 1, 2), следует, что с увеличением концентрации фторида калия до 0,33 мас. долей коэффициент разделения циркония от гафния увеличивается. При дальнейшем же росте концентрации фторида калия он уменьшается. Кроме того, коэффициент разделения для бинарной системы, содержащей ТФЦ и ТФГ, с увеличением температуры в интервале от 973 до 1123 К практически не изменяется и находится в пределах от 3,62 до 3,67. В присутствии фторида калия, с увеличением температуры коэффициент разделения несколько уменьшается, причём, тем сильнее, чем больше концентрация фторида калия.



1, 2 – расчётные данные; 3 – экспериментальные данные
1, 2 – calculation data; 3 – experimental data

Рис. 1. *Зависимость коэффициента разделения от состава расплава и температуры*

Fig. 1. *Dependence of the separation factor on melt composition and temperature*

На основании результатов проведённых расчётов и графиков, представленных на рис. 1, можно сделать следующие выводы:

- фторид калия увеличивает коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния по сравнению с вакуумной сублимацией без разделительных агентов;
- увеличение содержания фторида калия в разделяемой смеси фторидов приводит к увеличению эффективности процесса разделения и при содержании фторида калия 0,12 мас. долей коэффициент разделения достигает максимального значения;
- температура незначительно влияет на коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния.

Экспериментальные исследования по очистке ТФЦ от ТФГ в присутствии сорбента фторида калия проводили с помощью установки, представленной на рис. 2.

В опытах использовали фториды циркония и гафния, синтезированные фторированием элементным фтором бадделеита (ZrO_2) и циркона ($ZrSiO_4$) в никелевом реакторе. Далее фториды очищали вакуумной сублимацией, десублимат измельчали до частиц менее 0,5 мм. Содержание примесей в исследуемых тетрафторидах определяли спектральным, химическим, нейтронно-активационным и атомно-абсорбционым методами.

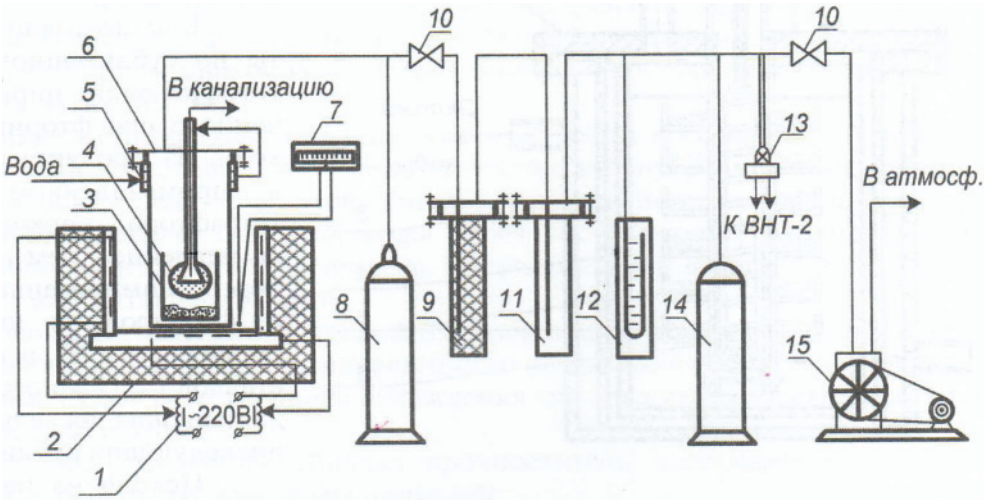


Рис. 2. *Схема экспериментальной установки: 1 – автотрансформатор; 2 – муфельная печь; 3 – стакан с исходным продуктом; 4 – конденсатор; 5 – холодильник; 6 – корпус сублиматора; 7 – милливольтметр; 8 – баллон с аргоном; 9 – ловушка с активированным углём; 10 – вентиль; 11 – пылеотбойник; 12 – U-образный ртутный манометр; 13 – манометрическая лампа; 14 – ресивер; 15 – вакуумный насос*

Fig. 2. *Design of the experimental apparatus: 1 is the autotransformer; 2 is the muffle furnace; 3 is the glass with raw product; 4 is the capacitor; 5 is the refrigerator; 6 is the frame of sublimator; 7 is the millivoltmeter; 8 is the argon container; 9 is the activated carbon trap; 10 is the valve; 11 is the dust separator; 12 is the U-shaped mercury manometer; 13 is the manometer bulb; 14 is the receiver; 15 is the vacuum pump*

Исследования по определению зависимости коэффициента разделения от концентрации фторида калия в разделяемой смеси тетрафторидов циркония и гафния проводили следующим образом. В стакан – 2 загружали исходную смесь фторидов массой 20 г, содержащую 7 мас. % фторида калия и 0,62 мас. % гафния по отношению к цирконию, и спекали при температуре 1123 К в течение 20 мин под давлением аргона 0,12 МПа. Затем температуру снижали до 1023 К, а остаточное давление доводили до 66–93 Па и проводили сублимацию ТФЦ и ТФГ. Через заданный интервал времени сублимацию тетрафторидов прекращали путём увеличения давления в сублиматоре до 0,15 МПа. Десублимат тетрафторидов циркония и гафния извлекали из сублиматора и взвешивали. После этого сублиматор с остатком смеси опять нагревали до 1023 К в атмосфере аргона, затем вакуумировали систему и сублимировали новую порцию тетрафторидов и т. д. Каждую порцию десублимата анализировали на содержание гафния. Количество и концентрацию гафния в остатке рассчитывали по материальному балансу. Зная содержание гафния в десублимате ($C_д^{Hf}$) и в остатке ($C_{ост}^{Hf}$), коэффициент разделения рассчитывали по формуле (11) [17]:

$$K_р = \frac{\tilde{N}_{ост}^{Hf}(100 - C_д^{Hf})}{C_д^{Hf}(100 - C_{ост}^{Hf})}. \quad (11)$$

Таблица 2. *Показатели процесса сублимационной очистки тетрафторида циркония от гафния в присутствии сорбента KF*

Table 2. *Indices of zirconium tetrafluoride sublimation purification from hafnium in the presence of potassium fluoride*

Время процесса сублимации, τ_c, мин/Sublimation time, τ_s, min	1	2	4	6	9	14	44	134
Степень сублимации, α_c, %/Sublimation degree, α_s, %	25,5	33,0	49,4	58,6	68,7	76,2	83,7	87,4
Концентрация гафния в десублимате, $C_д^{Hf}$, мас. % Hafnium concentration in desublimate, C_d^{Hf}, wt. %	0,27	0,27	0,30	0,30	0,33	0,43	0,49	0,54
Концентрация гафния в остатке, $C_{ост}^{Hf}$, мас. % Hafnium concentration in residue, C_{res}^{Hf}, wt. %	0,74	0,78	0,92	1,06	1,22	1,49	1,82	2,19
Коэффициент разделения, $K_р$/Separation factor, F_s	2,74	2,89	3,07	3,56	3,16	3,50	3,76	4,13
Массовая доля тетрафторида циркония в остатке Mass fraction of zirconium tetrafluoride in residue	0,908	0,899	0,871	0,846	0,806	0,760	0,684	0,626
Массовая доля фторида калия в остатке Mass fraction of potassium fluoride in residue	0,092	0,101	0,129	0,154	0,194	0,240	0,316	0,374
Мольная доля фторида калия в остатке Mole fraction of potassium fluoride in residue	0,222	0,241	0,296	0,340	0,405	0,473	0,566	0,629

Примечание. Массовую долю ТФЦ в остатке рассчитывали как сумму массовых долей ТФЦ и ТФГ.

Note: Mass fraction of zirconium tetrafluoride in the residue was calculated as the sum of the mass fractions of zirconium tetrafluoride and hafnium tetrafluoride.

Концентрацию фторида калия в остатке после сублимации ТФЦ рассчитывали по материальному балансу с учётом того, что весь фторид калия оставался в остатке, т. к. в десублимате спектральным анализом KF не был обнаружен. Результаты проведённых экспериментов представлены в табл. 2 и графически изображены на рис. 1 (кривая 3).

Из сравнения коэффициентов разделения ТФЦ и ТФГ в зависимости от состава исходной смеси, полученных расчётным и экспериментальным путём, следует, что кривые имеют аналогичный вид. Причём коэффициенты разделения тетрафторида циркония от гафния в присутствии фторида калия в 1,3–1,5 раза больше, чем при простой вакуумной сублимации.

Для выяснения влияния условий (температуры и начальной концентрации KF) предварительного спекания смеси фторидов циркония, гафния и фторида калия на эффективность разделения тетрафторидов циркония и гафния, а также определения оптимальной продолжительности процесса спекания фторидов провели серию экспериментов. В этих экспериментах продолжительность процесса спекания изменяли в пределах от 0,5 до 60 мин., температуру 973 и 1073 К. Исходная концентрация гафния в смеси составляла $C^{Hf}_{\text{исх}}$=1,04 мас. %, давление аргона при спекании – 0,12 МПа, начальная концентрация фторида калия – 12 мас. % (27,8 моль %), скорость нагревания при спекании – 20 °С/мин, продолжительность процесса сублимации – 16 мин. При этом эффективность разделения тетрафторида циркония от гафния оценивали не коэффициентом разделения, а коэффициентом очистки по формуле (12)

$$K_{\text{оч}} = \frac{C^{Hf}_{\text{исх}}}{C^{Hf}_{\text{д}}}, \qquad (12)$$

где $C^{Hf}_{\text{исх}}$ – содержание гафния в исходном ТФЦ, мас. %.

Коэффициент очистки даёт более наглядное представление об эффективности разделения сравниваемых методов: позволяет рассчитать количество ступеней (циклов) очистки для получения продукта заданной чистоты. Результаты проведённых экспериментов представлены в табл. 3.

Из результатов опытов, приведённых в табл. 3, следует, что с увеличением продолжительности спекания до 20 мин, как при 973 °С, так и при 1073 °С эффективность разделения вначале возрастает, а затем остаётся практически постоянной, поэтому оптимальным временем спекания исходной смеси фторидов приняли 20 мин.

Опыты по изучению влияния начальной концентрации фторида калия и температуры процесса сублимации на процесс разделения тетрафторидов циркония и гафния проводили при концентрации фторида калия от 3 до 25,8 мас. % и температуре сублимации от 973 до 1123 К. Результаты экспериментов представлены в табл. 4.

Таблица 3. *Влияние продолжительности спекания на эффективность очистки тетрафторида циркония от гафния в присутствии фторида калия*

Table 3. *Influence of agglomeration duration on efficiency of zirconium tetrafluoride purification from hafnium in the presence of potassium fluoride*

Продолжительность процесса спекания исходной смеси, мин Duration of base mixture agglomeration process, min	Температура сублимации спёка, K Cake sublimation temperature, K					
	973			1073		
	$K_{\text{оч}}$ / K_{pur}	$C^{Hf}_{\text{д}}$ / C^{Hf}_{d}	α_c / α_s	$K_{\text{оч}}$ / K_{pur}	$C^{Hf}_{\text{д}}$ / C^{Hf}_{d}	α_c / α_s
		%			%	
0,5	2,26	0,46	32,6	1,70	0,61	53,7
5	2,31	0,45	31,5	1,98	0,53	53,3
10	2,42	0,43	30,1	2,17	0,47	52,0
20	2,54	0,41	32,4	2,31	0,45	54,7
30	2,55	0,42	30,6	2,33	0,43	53,5
40	2,54	0,41	31,7	2,32	0,44	54,1
60	2,48	0,42	30,9	2,31	0,43	54,6

Таблица 4. *Влияние начальной концентрации фторида калия и температуры процесса сублимации на эффективность очистки тетрафторида циркония от гафния*

Table 4. *Influence of the initial potassium fluoride concentration and sublimation temperature on efficiency of zirconium tetrafluoride purification from hafnium*

Концентрация фторида калия в смеси Potassium fluoride concentration in mixture		Температура сублимации, K Sublimation temperature, K								
		973			1073			1173		
		Концентрация гафния в исходной смеси, $C^{Hf}_{\text{исх}}$, мас. % Hafnium concentration in base mixture, C^{Hf}_{bas}, wt. %								
		0,65			1,04			0,85		
мас. % wt. %	Моль % Mole %	$C^{Hf}_{\text{д}}$, % / C^{Hf}_{d}, %	$K_{\text{оч}}$ / K_{pur}	α_c, % / α_s, %	$C^{Hf}_{\text{д}}$, % / C^{Hf}_{d}, %	$K_{\text{оч}}$ / K_{pur}	α_c, % / α_s, %	$C^{Hf}_{\text{д}}$, % / C^{Hf}_{d}, %	$K_{\text{оч}}$ / K_{pur}	α_c, % / α_s, %
0 3,0	0 8,0	0,40	1,63	71,5	0,68	1,53	77,0	0,5	1,70	82,5
7,0	17,5	0,36	1,81	68,0	0,51	1,70	75,2	0,43	1,98	79,0
10,0	23,9	0,30	2,16	50,0	0,46	2,25	73,6	0,41	2,24	76,6
12,0	27,8	0,26	2,50	43,9	0,42	2,46	71,2	0,36	2,36	75,0
14,8	32,9	0,23	2,83	47,8	0,40	2,59	68,0	0,32	2,66	72,5
17,0	36,7	–	–	–	0,37	2,85	52,6	–	–	–
20,2	41,7	–	–	–	0,32	3,26	41,0	–	–	–
25,8	49,6	–	–	–	0,30	3,44	24,2	–	–	–
		–	–	–	0,26	3,96	8,62	–	–	–

Из результатов опытов, приведённых в табл. 4, следует, что эффективность очистки тетрафторида циркония от гафния возрастает с увеличением концентрации фторида калия и незначительно зависит от температуры процесса в указанном интервале температур. При температуре 1073 К зависимость коэффициента очистки от начальной концентрации фторида калия (C^0_{KF}) удовлетворительно (погрешность (±6) %) описывается уравнением (13)

$$K_{\text{оч}}=1{,}50+0{,}096\ C^0_{KF}. \qquad (13)$$

Для определения оптимальной концентрации фторида калия использовали формулу для предельной степени сублимации ($\alpha_{пр}$) тетрафторида циркония из бинарной системы с фторидом калия [18, 19]

$$\alpha_{пр} = \frac{(C_0 - C_{пр}) \cdot 10^4}{C_0 (100 - C_{пр})}, \quad (14)$$

где C_0 – начальная концентрация фторида циркония, мас. %; $C_{пр}$ – предельная концентрация фторида циркония, мас. %.

Среднее значение предельной концентрации тетрафторида циркония в десублимате в экспериментах без добавления фторида калия при 1073 К составила 77,0 мас. % (табл. 4). Тогда формулу (14) можно записать в виде формулы (15)

$$\alpha_{пр} = \frac{(C_0 - 77,0) \cdot 10^4}{31,2 C_0}. \quad (15)$$

Для нахождения оптимальной концентрации фторида калия, т. е. когда при достаточно высоком выходе ТФЦ в десублимат коэффициент очистки был значительным, использовали критерии оптимизации – критерий Хенкока ($E_Х$) по формуле (16) и критерий Фоменко ($E_Ф$) по формуле (17):

$$E_Х = \frac{\alpha}{100}\left(1 - \frac{1}{K_{оч}}\right), \quad (16)$$

$$E_Ф = \frac{\alpha}{100}\left(1 - \frac{\alpha}{100 K_{оч}}\right). \quad (17)$$

Эти критерии связывают выход продукта (α) с эффективностью очистки ($K_{оч}$) и применяются для разделительных процессов [20–22].

Расчёт показал, что оптимальная начальная концентрация фторида калия составляет около 12 мас. %. При этом степень сублимации ТФЦ равна 70 %, а коэффициент очистки – 2,66.

Проведённые эксперименты подтвердили результаты расчёта. Так, при начальной концентрации фторида калия 12 мас. % степень сублимации составила 68,0 %, а коэффициент очистки – 2,59. С дальнейшим увеличением содержания фторида калия в системе и температуры процесса коэффициент разделения уменьшается. Такое снижение коэффициента разделения можно объяснить тем, что с увеличением этих факторов уменьшается разница в термической устойчивости фтороциркона тов и фторогафнатов [18].

Несмотря на то, что коэффициент очистки в присутствии фторида калия достаточно высокий, за одну ступень разделения снизить концентрацию гафния в тетрафториде циркония с 2 до 0,05 % и ниже не удаётся. Поэтому провели несколько последовательных процессов сублимации ТФЦ. Десублимат, полученный после двукратной вакуумной сублимации ТФЦ с содержанием гафния ($C^{Hf}_{исх}$) 0,82 мас. %, спекали с фторидом калия и подвергали вакуумной сублимации. Полученный десублимат исследовали на содержание в нём гафния, смешивали с фторидом калия, и так опыт повторяли несколько раз. Результаты экспериментов графически приведены на рис. 3.

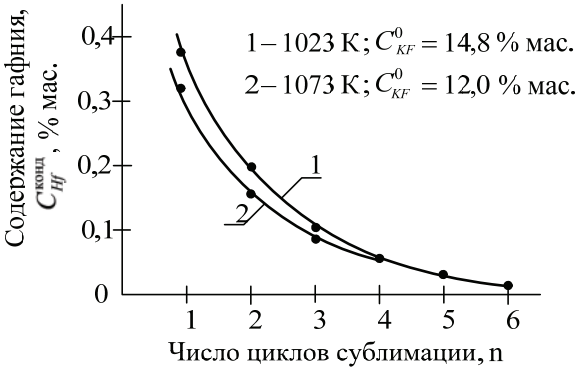


Рис. 3. *Зависимость содержания гафния в десублимате ТФЦ от количества циклов сублимации (n) и условий эксперимента*

Fig. 3. *Dependence of hafnium content in zirconium tetrafluoride desublimate on the number of sublimation cycles (n) and experimental conditions*

Из результатов опытов, приведённых на рис. 3, следует, что, хотя эффективность очистки снижается по мере уменьшения концентрации гафния, достаточно 6 циклов очистки для получения ТФЦ реакторной (ядерной) чистоты.

Выводы

1. Проведены расчёты, показывающие, что использование фторида калия увеличивает коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния по сравнению с вакуумной сублимацией без разделительных агентов, а увеличение содержания фторида калия в разделяемой смеси фторидов приводит к увеличению эффективности процесса разделения и при содержании фторида калия 0,12 мас. долей коэффициент разделения достигает максимального значения.
2. Температура процесса разделения тетрафторидов циркония и гафния из расплава фторида калия незначительно влияет на коэффициент разделения.
3. Подтверждено экспериментально, что при начальной концентрации фторида калия 12 мас. % и степени сублимации 68,0 % коэффициент очистки составляет 2,59. Несмотря на то, что коэффициент очистки в присутствии фторида калия достаточно высокий, за одну ступень разделения снизить концентрацию гафния в тетрафториде циркония с 2 до 0,05 % и ниже не удаётся.
4. Проведены несколько последовательных процессов сублимации ТФЦ, при которых десублимат спекали с фторидом калия и подвергали вакуумной сублимации. По результатам опытов получено, что эффективность очистки снижается по мере уменьшения концентрации гафния; достаточно шести циклов очистки для получения ТФЦ реакторной (ядерной) чистоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дробот Д.В., Лысакова Е.И., Резник А.М. Химия и технология циркония и гафния. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013. – 88 с.
2. Zirconium in the Nuclear Industry // 6 Int. Symp. / Eds. D.G. Franklin, R.B. Adamson. – Vancouver, 28 June – 1 July, 1982. – Philadelphia, Pa: ASTM, 1984. – 858 p.
3. Высокочистые титан, цирконий и гафний в ядерной энергетике / М.Л. Коцарь, С.А. Лавриков, В.И. Никонов, А.В. Александров, С.Г. Ахтонов // Атомная энергия. – 2011. – Т. 111. – № 2. – С. 72–77.
4. Получение металлов высокой чистоты. URL: http://lektsii.org/7–11132.html (дата обращения 03.04.2018).
5. Разделение фторидов циркония и гафния сублимационно-сорбционным методом / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, Л.Д. Агеева // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2016. – № 3. – С. 20–27.
6. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. 2-е изд., доп. и пер. – Л.: Химия, 1971. – 432 с.
7. Dullencopf H. Elektrochemische Untersuchungen von Zirkonium in KCl-LiF-$HfCl_4$ // Zeitschrift für anorganische Chemie. – 1934. – № 333. – P. 161–164.
8. Raman and Electrochemical Study of Zirconium in LiCl-KCl-LiF-$ZrCl_4$ / Ben-Lin Yao, Kui Liu, Ya-Lan Liu, Li-Yong Yuan, Hui He, Zhi-Fang Chai, Wei-Qun Shi // Journal of Electpochemical society. – 2018. – № 165 (2). – P. 6–12.
9. Чистые и сверхчистые металлы: получение методом дистилляции в вакууме / В.Е. Иванов, И.И. Папиров, Г.Ф. Тихинский, В.М. Амоненко. – М.: Металлургия, 1965. – 263 с.
10. Глебовицкий В.А., Седова И.С. Коэффициенты разделения литофильных, редкоземельных и высокозарядных элементов в мигматитах гранулитовой фации, Нимнырский блок Алданского щита // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 462. – № 2. – С. 197–203.
11. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн. 1 / перевод с англ., под общ. ред. чл.-корр. АН СССР Я.И. Герасимова. – М.: Иностр. литература, 1962. – 520 с.
12. Kipouros G.J., Flengas S.N. Electrorefining of Zirconium Metal in Alkali Chloride and Alkali Fluoride Fused Electrolytes // Journal of Electpochemical society. – 1985. – V. 132. – Iss. 5. – P. 1087–1098.
13. Fischer W., Petzel T. Sttigungsdruckmessungen und einigen Metallhalogeniden nach dem «Glockenverfahren» // Zeitschrift für anorganische und allgemeint Chemie. – 1964. – B. 333. – H. 4–6. – S. 226–234.
14. Solovyev A.I., Malyutina V.M. Production of metallic zirconium tetrafluoride purified from hafnium to reactor purity // Russ. J. Non-Ferr. Met. – 2002. – № 43. – P. 14–18.
15. Пазухин В.А., Фишер А.Я. Разделение и рафинирование металлов в вакууме. – М.: Металлургия, 1969. – 203 с.
16. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. – Л.: Наука, 1971. – 111 с.
17. Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ. – М.: Высш. шк., 1990. – 192 с.
18. Rusakov I.Yu., Buinovskii A.S., Sofronov V.L. Removal of impurities from zirconium tetrafluoride using metallic zirconium chips // Russian Metallurgy (Metally). – 2016. – V. 11. – P. 1078–1082.
19. Kipourus G.I., Flegas S.N. Electrorefming of zirconium metal in alkali chloride and alkali fluoride fused electrolytes // J. Electrochem. Soc. – 1981. – V. 132. – № 5. – P. 1087–1097.
20. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твёрдых веществ. 3-е изд., испр. и доп. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.
21. Molten Salts: V. 4. P. 1. Fluorides and Mixtures. Electrical Conductance, Density, Viscosity and Surface Tension Data / G.Y. Janz, G.L. Gardne, U. Krebs, et al. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. – 1974. – V. 3. – № 1. – P. 1–116.
22. Технологический каскад для очистки тетрафторида циркония от гафния с использованием диоксида циркония / И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, Л.М. Левченко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – № 6. – С. 789–794.

Поступила 11.04.2018 г.

Информация об авторах

Русаков И.Ю., кандидат технических наук, доцент кафедры машин и аппаратов химических и атомных производств Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Софронов В.Л., доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Макасеев Ю.Н., кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

UDK 669.296.297

ZIRCONIUM PURIFICATION FROM HAFNIUM FROM FLUORIDE MELTS WITH ALKALINE METALS

Igor Y. Rusakov[1],
IYRusakov@mephi.ru

Vladimir L. Sofronov[1],
VLSofronov@mephi.ru

Yuri N. Makaseev[1],
YNMakaseev@mephi.ru

[1] Seversk Technological Institute – branch of National Research Nuclear University «MEPhI»,
65, Kommunistichesky avenue, Seversk, 636036, Russia.

The relevance *of the study is conditioned by the fact that the nuclear-power engineering requires nuclear-pure zirconium with the content of hafnium not more than 0,01–0,05 wt. %, as hafnium has high capture cross-section of «thermal» neutrons. The «dry» fluoride technology of treatment of zirconium-containing raw materials consists of the following stages: raw material fluorination with elemental fluorine, purification and separation of zirconium and hafnium tetrafluorides, metal-thermal production of zirconium, hafnium and their alloys. Purification of zirconium tetrafluoride from hafnium tetrafluoride is the most difficult operation, because their properties are very similar.*

The aim *of the work is to determine and study the most effective way of purification of zirconium tetrafluoride from hafnium, which is suitable for use in industrial conditions.*

Research methods: *theoretical calculation and experimental determination of separation factor of zirconium and hafnium fluorides in a melt of potassium fluoride.*

Results. *The calculations carried out show that potassium fluoride increases the separation factor of zirconium and hafnium tetrafluorides as compared with vacuum sublimation without separation agents. The increase in the content of potassium fluoride in the fluoride mixture to be separated leads to increase in the efficiency of separation, and the separation factor reaches a maximum value when the potassium fluoride content of 0,12 wt. %. Temperature has an insignificant effect on the separation factor of zirconium and hafnium tetrafluorides. The experiments confirm the following results of the calculation: the degree of sublimation is 68,0 % and the cleaning factor is 2,59 at the initial concentration of potassium fluoride of 12 wt. %. Despite the fact that the purification coefficient in the presence of potassium fluoride is high enough, it is impossible to reduce the hafnium concentration in zirconium tetrafluoride from 2 to 0,05 % or below during one separation stage. Therefore, several successive sublimation processes of zirconium tetrafluoride were carried out. The desublimate, obtained after a double vacuum sublimation of zirconium tetrafluoride with the hafnium content of 0,82 wt. %, was sintered with potassium fluoride and it was subjected to vacuum sublimation. The obtained desublimate was examined for its hafnium content; it was mixed with potassium fluoride; the experiment was repeated several times. The experiment results demonstrate that although the purification efficiency decreases as the concentration of hafnium decreases, six decontamination cycles are sufficient to obtain reactor-grade zirconium tetrafluoride.*

Summary. *The authors have proposed and studied the separation methods of zirconium and hafnium tetrafluorides from fluoride melts with alkaline metals. It was shown that the separation factor of tetrafluorides reaches the value of 2,59, i. e. this technique makes it possible to obtain reactor-grade zirconium tetrafluoride.*

Key words:
Zirconium tetrafluoride, hafnium tetrafluoride, potassium fluoride, melt, sorption separation, separation factor.

REFERENCES

1. Drobot D.B., Lysakova E.I., Reznik A.M. *Khimiya i tekhnologiya tsirconiya and gafniya* [Chemistry and technology of zirconium and hafnium]. Moscow, M.V. Lomonosov Moscow Technological University Publ., 2013. 88 p.
2. Zirconium in the Nuclear Industry. *6 Int. Symp*. Eds. D.G. Franklin, R.B. Adamson. Vancouver, 28 June – 1 July, 1982. Philadelphia, Pa, ASTM, 1984. 858 p.
3. Kotsar M.L., Lavrikov S.A., Nikonov V.I., Aleksandrov A.V., Akhontov S.G. Vysokochistye titan, tsirkoniy i gafniy v yadernoy energetike [High-purity titanium, zirconium and hafnium in nuclear power engineering]. *Atomic Energy*, 2011, vol. 111, no. 2, pp. 72–77.
4. *Poluchenie metallov vysokoy chistoty* [Obtaining high-purity metals]. Available at: http://lektsii.org/7–11132.html (accessed 3 April 2018).
5. Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L., Ageeva L.D. Separation of zirconium and hafnium fluorides by sublimation-sorption method. *Non-ferrous metallurgy*, 2016. no. 3, pp. 20–27. In Rus.
6. Kogan V.B. *Azeotropnaya i ekstraktivnaya rektifikatsiya* [Azeotropic and extractive distillation]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 432 p.
7. Dullencopf H. Elektrochemische Untersuchungen von Zirkonium in KCl-LiF-$HfCl_4$ [Electrolytic refining of metallic zirconium in alkaline-chlorine and alkaline-fluoride fused electrolytes]. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 1934, no. 333, pp. 161–164. In Ger.
8. Ben-Lin Yao, Kui Liu, Ya-Lan Liu, Li-Yong Yuan, Hui He, Zhi-Fang Chai, Wei-Qun Shi. Raman and Electrochemical Study of Zirconium in LiCl-KCl-LiF-$ZrCl_4$. *Journal of Electpochemical society*, 2018, no. 165 (2), pp. 6–12.
9. Ivanov V.E., Papirov I.I., Tikhinskiy G.F., Amonenko V.M. *Chistye i sverkhchistye metally* [Pure and ultrapure metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1965. 263 p.
10. Glebovitskiy V.A., Sedova I.S. Koeffitsienty razdeleniya litofilnykh, redkozemelnykh i vysokozaryadnykh elementov [Separation coefficients of lithophilic, rare-earth and high-charge elements]. *Doklady Akademii nauk*, 2015, vol. 462, no. 2, p. 197.
11. Melvin-Khyuz E.A. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. Translated from English, ed. by Ya.I. Gerasimov. Moscow, Inostr. literatura Publ., 1962. B. 1, 520 p.

12. Kipouros G.J., Flengas S.N. Electrorefining of Zirconium Metal in Alkali Chloride and Al-kali Fluoride Fused Electrolytes. *Journal of Electpochemical society*, 1985, vol. 132, Iss. 5, pp. 1087–1098.
13. Fischer W., Petzel T. S?ttigungsdruckmessungen und einigen Metallhalogeniden nach dem «Glockenverfahren» [Saturation pressure measurements, and some of the metal halides, according to the «bell method»]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeint Chemie*, 1964, vol. 333, no. 4–6, pp. 226–234. In Ger.
14. Solovyev A.I., Malyutina V.M. Production of metallic zirconium tetrafluoride purified from hafnium to reactor purity. *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 2002, no. 43, pp. 14–18.
15. Pazukhin V.A., Fisher A.Ya. *Razdelenie i rafinirovanie metallov v vakuume* [Separation and refining of metals in vacuum]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969. 203 p.
16. Godneva M.M., Motov D.L. *Khimiya ftoristykh soedineniy tsirconiya and gafniya* [Chemistry of fluorine compounds of zirconium and hafnium]. Leningrad, Nauka Publ., 1971. 111 p.
17. Devyatykh G.G., Elliev Yu.E. *Glubokaya ochistka veshchestv* [Deep purification of substances]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1990. 192 p.
18. Rusakov I.Yu., Buinovskii A.S., Sofronov V.L. Removal of impurities from zirconium tetrafluoride using metallic zirconium chips. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, vol. 11, pp. 1078–1082.
19. Kipourus G.I., Flegas S.N. Electrorefming of zirconium metal in alkali chloride and alkali fluoride fused electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 132, no. 5. pp. 1087–1097.
20. Budnikov P.P., Ginstling A.M. *Reaktsii v smesyakh tverdykh veshchestv* [Reactions in mixtures of solids]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1971. 488 p.
21. Janz G.Y., Gardne G.L., Krebs U. Molten Salts: Vol. 4, P. 1. Fluorides and Mixtures. Electrical Conductance, Density, Viscosity and Surface Tension Data. *J. Phys. and Chem. Ref.*, 1974, vol. 3, no. 1, pp. 1–116.
22. Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L., Levchenko L.M. Tekhnologicheskiy kaskad dlya ochistki tetraftorida tsirkoniya ot gafniya s ispolzovaniem dioksida tsirkoniya [Technological cascade for zirconium tetrafluoride purification from hafnium using zirconium dioxide]. *Chemistry for Sustainable Development*, 2016, vol. 24, no. 6, pp. 789–794.

Received: 11 April 2018.

Information about the authors

Igor Y. Rusakov, Cand. Sc., associate professor, Seversk Technological Institute – branch of National Research Nuclear University «MEPhI».

Vladimir L. Sofronov, Dr. Sc., professor, Seversk Technological Institute – branch of National Research Nuclear University «MEPhI».

Yuri N. Makaseev, Cand. Sc., associate professor, Seversk Technological Institute – branch of National Research Nuclear University «MEPhI».