

трудно получить практически любое соединение циркония. Прямым прокаливанием из гидроксида цирконила можно получить технический диоксид циркония. Через стадию образования оксихлорида возможно получить диоксид циркония микроволокнистой структуры.

В качестве готового полупродукта можно считать тетрафторид циркония, из которого возможно получить металлический цирконий реакторной чистоты [8]. Очевидна простота регенерации основного реагента фторида аммония и полного возврата его в цикл. Решена задача обескремнивания – образующийся гексафторосиликат аммония реагирует с аммиачной водой с выделением хорошо фильтрующегося SiO_2 , который сильно востребован в металлургической промышленности в качестве флюса.

Простота и безотходность схемы позволяют снизить себестоимость переработки цирконовых концентратов и получать высокочистые соединения циркония.

Литература

1. Коровин С.Е. и др. Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. – М.: 1999.
2. Соловьев А.И. Исследование фторидных способов переработки цирконовых концентратов: Дис. к.т.н. Томск. 1973.
3. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Овсянникова А.А. Взаимодействие циркониевого концентрата с гидрофторидом аммония // Журнал Прикладной Химии. 1994. Т.67. Вып.5.
4. Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф. и др. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония // Журнал Прикладной Химии. 1996. Т.69. Вып.8.
5. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972.
6. Андреев Г.Г., Гузеева Т.И., Дьяченко А.Н., Красильников В.А. Методика расчёта степени конденсации летучих фторидов // Доклад на VI Межотраслевой конференции Сибирского Химического Комбината. – Северск.: 2000.
7. Буйновский А.С., Софронов В.Л. Очистка веществ методом сублимации и десублимации. – Томск.: Изд.ТПУ, 1985.
8. Хмельёв В.В. Исследование процессов получения тетрафторида циркония, пригодного для производства циркония ядерной чистоты. Дис. к.т.н. – Томск.:1975.

УДК 661.48.546.16

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОВОЛОКОН ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ РАСТВОРА ОКСИХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ

В.В. Гузеев, А.Н. Дьяченко, Ф.В. Макаров

Томский политехнический университет

В работе описана методика получения микроволокон диоксида циркония из водных растворов оксихлорида циркония. Способ получения микроволокон ZrO_2 заключается в высаливании нитевидных кристаллов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из раствора, с последующей сушкой в тонком слое и прокаливанием до диоксида циркония. В экспериментальной части приведена дериватограмма процесса разложения восьмиводного оксихлорида циркония до диоксида, исследовано влияние концентраций ZrOCl_2 и HCl на процесс высаливания микроволокон. В заключение приведена примерная технологическая схема линии по производству микроволокон диоксида циркония.

Современные технологические процессы невозможны без использования новых материалов, способных выдерживать высокие температурные и механические нагрузки. Нередко именно отсутствие таких материалов сдерживает развитие технологии. Все чаще традиционные металлические изделия и детали стали заменять бо-

лее дешёвыми и долговечными - керамическими. Среди керамических материалов особое место занимает диоксид циркония.

В промышленности для получения диоксида циркония используется многостадийная технология осаждения гидроксида циркония аммиаком из хлоридных растворов с последующей сушкой и прокаливанием осадка до диоксида циркония [1]. Недостатками этого метода является многостадийность процесса и потеря хлора в виде NH_4Cl . После сушки и прокаливания полученный диоксид циркония обладает аморфной микроструктурой. Керамические изделия, полученные из такого исходного продукта, разрушаются при многократном термоциклировании и повышенных механических нагрузках.

В последнее время разработана технология плазменного получения оксида циркония из водных растворов с получением микрочастиц ZrO_2 в форме полых сфер [2]. Недостатком керамики из диоксида циркония, полученного по плазменной технологии, является возможное разрушение сферических микрочастиц при термическом и механическом воздействии, что ведёт к снижению прочностных характеристик изделия.

В настоящей работе предложена методика непосредственного получения оксида циркония из раствора оксихлорида. По своей структуре такой диоксид циркония представляет собой микроволокна. Именно волокнистая структура позволяет создать армированную керамику с повышенными прочностными характеристиками.

Анализируя по литературным данным [3] физические свойства различных веществ, можно заметить, что нитевидной формой обладают сильно гидратированные молекулы и многоатомные комплексные соединения, а также некоторые галогениды d-металлов. Эти наблюдения дают основания считать, что нитевидные кристаллические структуры возникают вследствие непрочной энергетической связи, которая придаёт им дипольную вытянутую форму. Некоторые галогениды d-металлов (к которым относятся хлориды и оксихлориды) сочетают в себе полезные свойства слабой энергетической связи, приводящей к нитевидной кристаллической структуре, и при этом обладают компактными размерами молекулы, не разрушающейся при термическом воздействии.

При медленной кристаллизации пересыщенного раствора оксихлорида циркония он выпадает в виде тонких длинных игл, которые легко отделяются от маточного раствора фильтрацией [4]. В промышленной практике применяется метод кристаллизации охлаждением подогретого пересыщенного раствора до комнатной температуры, но этот метод практически не позволяет регулировать длину кристаллов. В результате получаются микроволокна восьмиводного оксихлорида циркония длиной до 3 мм и диаметром 100-500 мкм. Такие размеры слишком велики, после роста в длину кристалл начинает утолщаться, что приводит к возникновению дефектов кристаллической решётки и снижению прочностных характеристик. Это явление можно объяснить медленным понижением температуры и вследствие этого образованием относительно малого количества центров кристаллизации, которые определяют количество и размер кристаллов. Второй метод - кристаллизация высаливанием соляной кислотой. При 20°C, растворимость оксихлорида циркония в воде составляет 939 г/л, далее с ростом концентрации соляной кислоты растворимость резко падает, происходит высаливание - осаждение кристаллов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Полная кристаллизация происходит за время порядка микросекунд - практически мгновенно. Соответственно скорость роста кристалла достигает нескольких миллиметров в секунду. При таких скоростях рост кристалла происходит на активных центрах, т.е.

только в длину. За короткий промежуток времени не успевают образоваться дефекты, приводящие к утолщению кристаллов.

Мгновенно создаётся большое количество центров кристаллизации по всему объёму раствора, что обеспечивает образование микроволокон длиной менее 100 мкм и диаметром порядка 1 мкм. При использовании концентрированной соляной кислоты в местах контакта её с раствором образуются комки труднофильтруемых кристаллов, для предотвращения этого процесса кислота разбавлялась и добавлялась в интенсивно перемешиваемый раствор.

В три интенсивно перемешиваемых раствора оксихлорида циркония концентрацией 900, 1300 и 1700 г/л_{воды} из бюретки добавлялся по каплям раствор соляной кислоты известной концентрации. При недостатке кислоты высаливание кристаллов не происходит, при определённом количестве добавленной кислоты происходит практически мгновенная кристаллизация раствора.

В случае добавления концентрированной (36% HCl) соляной кислоты в насыщенный раствор, происходило локальное высаливание кристаллов субмикронных размеров, которые в дальнейшем не поддаются фильтрации и сушки. В процессе сушки таких кристаллов неизбежно их оплавление и потеря монокристаллической структуры.

По мере снижения концентрации кислоты в пределах от 100% (36% HCl) до 70% (25% HCl) скорость высаливания замедлялась, кислота успевала равномерно распределиться по раствору, что соответственно вызывало равномерное высаливание кристаллов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ по всему объёму.

При понижении концентрации соляной кислоты менее 70% высаливания не наблюдалось вообще, это связано с понижением концентрации соляной кислоты в воде.

Зависимости количества введённой кислоты от её концентрации для возникновения кристаллизации представлены на рис. 1 для разных концентраций раствора оксихлорида циркония.

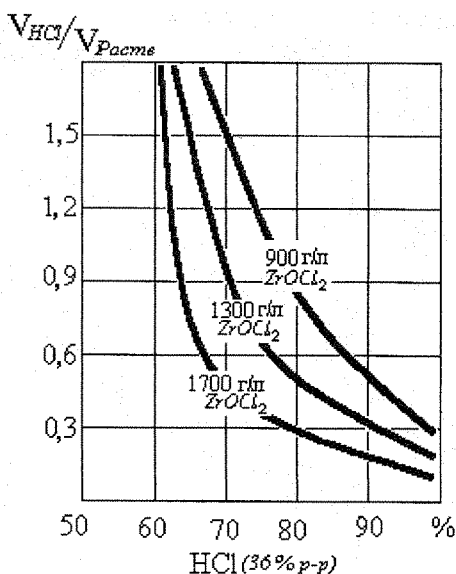


Рис. 1. Зависимости необходимого количества кислоты определённой концентрации для возникновения кристаллизации и высаливания оксихлорида циркония из раствора

Использование соляной кислоты концентрацией менее 70% вообще не вызывает высаливания и кристаллизации оксихлорида циркония. При температуре 20-25 °С, для высаливания оксихлорида циркония удобно использовать пересыщенные рас-

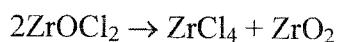
творы концентрацией 1000-1500 г/л_{воды}. Для уменьшения коррозии аппаратуры лучше использовать разбавленную соляную кислоту концентрацией – 80%. Количество добавляемой кислоты рассчитывается по графику на рис.1.

После нагревания и дегидратации при определённых условиях кристаллы оксихлорида сохраняли форму иголок, которая не изменялась и после прокаливания оксихлорида до диоксида.

Экспериментальные исследования показали, что на качество получаемого диоксида циркония сильно влияет размер частицы. Чем меньше диаметр волокна, тем лучше сохраняется кристаллическая структура продукта после прокаливания. Это можно объяснить, рассмотрев механизм процесса. При дегидратации восьмиводного оксихлорида циркония идут два процесса - испарение влаги и растворение верхних слоев оксихлорида в освобождающихся из нижних слоев парах воды.

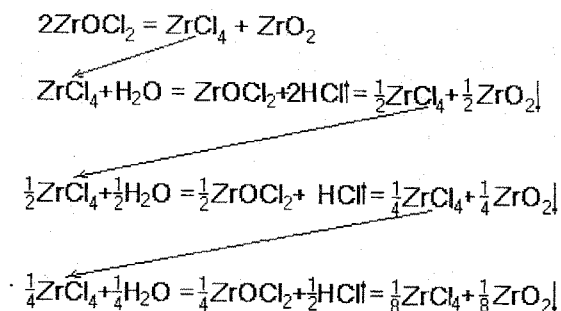
Чтобы предупредить второй нежелательный процесс, необходимо создать по возможности минимальный размер кристаллов и минимальную толщину насыпного слоя. Насыпной слой в экспериментальной установке делался толщиной 1-3 мм, что позволяло избежать растворения верхних кристаллов в выделяющихся парах. При диаметре кристалла меньше 5 мкм его кристаллическая структура полностью сохраняется. При диаметре частицы более 50 мкм кристалл «оплавляется» и разрушается.

Поскольку температура первого прокаливания не превышает 250°C, то процесс медленного прокаливания в тонком слое можно осуществить на конвейерной печи или в кипящем слое. Следующий этап после дегидратации - превращение безводного оксихлорида циркония в диоксид циркония. По литературным источникам известно, что при нагревании на воздухе оксихлорид циркония разлагается на тетрахлорид и диоксид циркония по реакции



При медленном нагревании образуется тетрахлорид и диоксид циркония. Тетрахлорид гидролизуеться остатками кристаллической воды и снова переходит в оксихлорид. В принципе этот процесс имеет циклический характер и может повторяться при каждом акте нагревания и охлаждения.

Истинный механизм разрушения молекулы восьмиводного оксихлорида циркония, по-видимому имеет сложный, многоступенчатый характер. Можно предположить следующую схему разложения оксихлорида. Вначале идет разложение на оксид и тетрахлорид, что согласуется с ранее изложенными в литературе работами, затем образованный тетрахлорид реагирует с влагой выделяющейся при дегидратации и вновь превращается в оксихлорид. Возникает представленная на схеме цепная реакция, приводящая к полному превращению оксихлорида в оксид и выделению хлористого водорода



На рис. 2 приведены данные дифференциально-термического анализа процесса разложения восьмиводного оксихлорида циркония. На кривой ДТА обнаружено

три эндотермических и один экзотермический эффект. Первый эндоэффект имеет пик при 70°C и соответствует потере гигроскопической воды. Второй и третий эндоэффекты вызваны двухстадийной потерей кристаллизационной воды. Экзоэффект соответствует реакции замещения хлора кислородом с образованием диоксида циркония при 455°C.

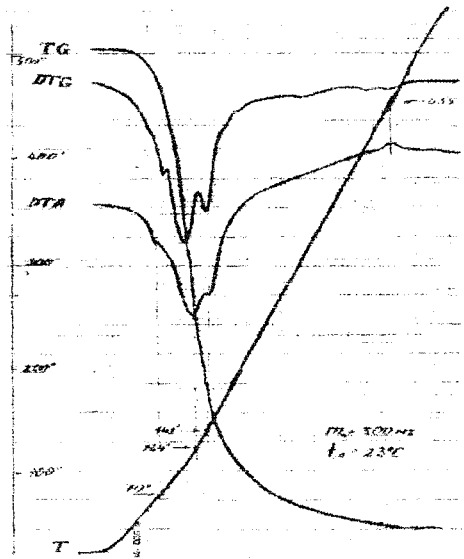


Рис. 2. Дериватограмма процесса термического разложения восьмиводного оксихлорида циркония

Были проведены исследования зависимости скорости изменения массы прокаливаемого вещества от температуры процесса. В каждом эксперименте навеска 100 мг оксихлорида циркония помещалась в печь с постоянной температурой 200, 250, 300, 400 и 500 °C и снимались зависимости уменьшения массы *m* от времени, по изменению массы была рассчитана степень превращения графические данные представлены на рис. 3.

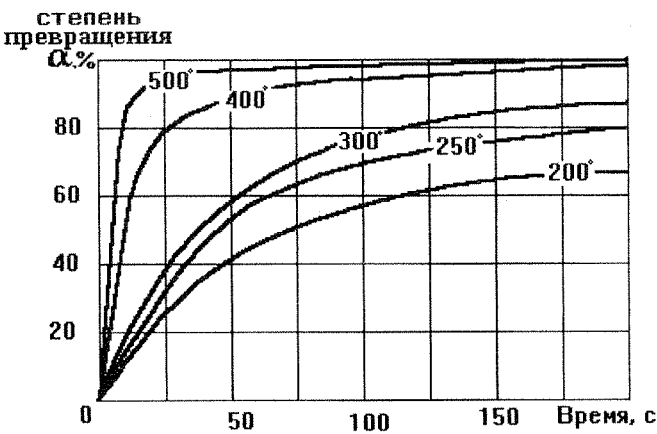


Рис. 3. Кинетика термического разложения восьмиводного оксихлорида циркония до диоксида

При температуре 200°C масса вещества уменьшается до 55% от исходной, что соответствует переходу $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrOCl}_2$. При температуре 500°C масса вещества уменьшается до 38% от исходной, что соответствует переходу $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2$.

По кинетическим кривым была рассчитана кажущаяся энергия активации. Для первого процесса дегидратации она составила 4,2 кДж/моль, что указывает на диффузионный механизм процесса. При нагреве восьмиводного оксихлорида циркония до 200°C происходит десорбция, кристаллической воды. При температуре выше 300°C преобладает внутреннедиффузионный механизм с кажущийся, энергией активации 12,8 кДж/моль, кривые обрабатывались по уравнению Яндера [5].

Определение механизма реакции и кажущейся энергий активации для рассматриваемого процесса носит условный характер, поскольку при каждой температуре конечный продукт имеет различный состав.

Важным итогом кинетических исследований можно считать обнаружение высокой скорости реакции. Для высоких температур 400°C реакция заканчивалась за 50 с, при низких температурах 100°C реакция протекала в течение 200 секунд. Время реакции зависит от толщины насыпного слоя порошка и скорости газового потока над слоем.

После проведения двухстадийной прокалки получили микроволокна диоксида циркония практически монокристаллической структуры, микрофотография которых представлена на рис. 4.

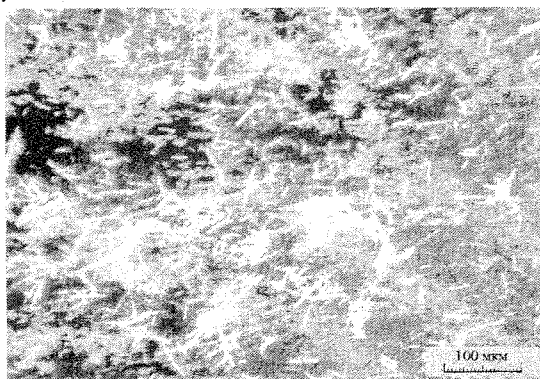


Рис. 4. Микрофотография волокон диоксида циркония

Экспериментальные исследования показали, что на качество получаемого диоксида циркония сильно влияет размер частицы. Чем меньше диаметр исходного волокна оксихлорида циркония, тем лучше сохраняется кристаллическая структура диоксида циркония после прокаливания.

Проделанная работа показывает принципиальную возможность высаливания микроволокон оксихлорида циркония и возможность промышленного получения из них микроволокон диоксида циркония [6].

Производство диоксида циркония непосредственно из оксихлорида экономически выгоднее других способов производства из-за сохранения и возврата в цикл соляной кислоты. В классическом способе получения диоксида циркония через стадию гидроксида необходимы дополнительные затраты на аммиак и соответствующее технологическое оборудование, также безвозвратно теряется побочный продукт NH_4Cl . В предложенном методе выделяющийся хлороводород и пары воды конденсируются с образованием соляной кислоты.

Процесс состоит из пяти последовательных стадий:

- Растворение соли;
- Кристаллизация-высаливание;
- Удаление влаги;
- Сушка;
- Прокаливание.

На рис. 5 предложена примерная технологическая схема участка получения микроволокон диоксида циркония. Основным аппаратом в схеме можно считать конвейерную печь. Регулирование толщины слоя оксихлорида циркония определяет качество получаемого диоксида. При толщине слоя выше 3 мм или при большой скорости нагрева возможно «оплавление» кристаллов переход их в жидкую фазу и получение диоксида циркония аморфной структуры.

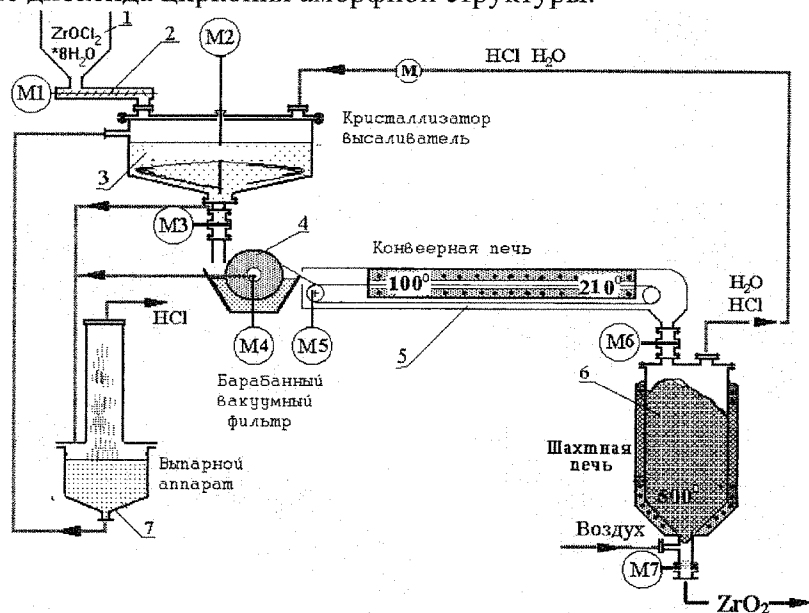


Рис. 5. Технологическая схема участка получения микроволокон диоксида циркония из раствора оксихлорида циркония с регенерацией хлороводорода

Технологическая схема содержит: загрузочный бункер для сырья 1 со шнековым конвейером 2 и приводом шнека М1, кристаллизатор-высаливатель 3 с мешалкой М2 и шлюзом М3, барабанный вакуумный фильтр 4 с приводом М4 конвейерную печь 5 с приводом ленты конвейера М4, шахтную печь 6 с входным шлюзом М5 и выходным шлюзом М6, переливной бункер 7.

Таким образом, по проделанной работе можно сделать следующие выводы. Проведены исследования технологических параметров процесса осаждения микроволокон восьмиводного оксихлорида циркония высаливанием соляной кислотой. В ходе деривотографических и кинетических исследований процесса разложения оксихлорида на оксид и хлороводород определено, что для сохранения микроволокнистой структуры необходимо проводить прокаливание в две стадии. На первой стадии прокаливание необходимо проводить в тонком слое толщиной не более 1 мм с постепенным повышением температуры со скоростью не более 4 град/мин, при этом происходит полное обезвоживание и дегидратация $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. На второй стадии при нагревании выше $450^\circ C$ происходит разложение оксихлорида циркония до диоксида, при этом вне зависимости от толщины слоя и скорости нагрева сплавление и изменение микроструктуры кристаллов не происходит. На основании проведенных исследований предложена технологическая схема участка получения микроволокон диоксида циркония из оксихлорида с регенерацией хлороводорода. Микроволокна диоксида циркония используются для получения керамики с повышенными прочностными характеристиками.

Литература

1. *Химия и технология редких и рассеянных элементов* Под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая Школа, 1976. 398 с.
2. *Дедов Н.В. и др.* Стабилизация высокотемпературной модификации диоксида циркония // *Стекло и керамика*. 1991. №9. С.22.
3. *Брауэр Г.* Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Мир, 1985. Т.5.
4. *Фурман А.А.* Неорганические хлориды. – М.: Химия, 1980. 456с.
5. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972.
6. *Гузев В.В., Дьяченко А.Н., Жиганов А.Н., Лавренюк П.И.* Патент РФ «Способ получения микро-волокон диоксида циркония» Приоритетный номер 2000127372/12 (029109) от 01.11.2000г.

УДК 661.48.546.16

КЕРАМИКА ИЗ МИКРОВОЛОКОН ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК UO_2

В.В. Гузев, А.Н. Дьяченко, Л.Р. Иванова, К.Ю. Вергазов

Томский политехнический университет

Работа посвящена разработке технологии изготовления керамических изделий из диоксида циркония, применяемых при высокотемпературном спекании таблеток диоксида урана. Диоксид циркония обладает свойствами, позволяющими использовать сделанные из него керамические изделия в высокотемпературных процессах спекания. Керамика из диоксида циркония отмывается в кислых растворах от примесей урана и способна выдерживать длительное время температуры до $1800^{\circ}C$ с сохранением своих физико-механических свойств. По разработанной методике были приготовлены образцы керамических лодочек, прошедших испытание в промышленных условиях.

Технология производства топливных таблеток включает множество технологических операций, основные из которых: измельчение диоксида урана и гомогенизация его со связующим, прессование таблеток, сушка и спекание, многостадийный контроль качества.

Наиболее дорогостоящей и наукоёмкой стадией является процесс спекания спрессованных таблеток в водородной среде. Вследствие высоких температур и температурных градиентов возникают трудности в подборе жаростойких материалов [1,2]. Дорогостоящими расходными материалами в аппаратурном оформлении процесса спекания являются футеровка печи и поддоны под таблетки.

В настоящее время используются молибденовые поддоны. Молибден способен выдерживать высокие температуры и температурные градиенты, но, несмотря на это, имеет ряд недостатков. Молибден в среде водорода охрупчивается и через несколько термоциклов происходит изменение формы и механическое разрушение поддона. Вторым недостатком молибденовых поддонов является накопление на поверхности и в порах оксидов урана. Загрязнение ураном затрудняют утилизацию и переработку молибденового лома классическими методами [3].

Перспективной альтернативой молибдену можно предложить керамику из ZrO_2 . Диоксид циркония является одним из наиболее жаростойких материалов, подобно молибдену он выдерживает высокие температуры, но при этом не происходит его охрупчивание [4]. Очистка керамики из диоксида циркония от загрязнений урана так же является решаемой задачей. Соединения урана выщелачиваются разбавленными минеральными кислотами, которые не действуют на диоксид циркония. Привлекательным свойством керамики из диоксида циркония является её дешевизна. Если стоимость молибденового поддона составляет около 6000\$, то стоимость