

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ГУБЧАТОГО ЦИРКОНИЯ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ

*Р.А. Щербань, Я.А. Шаповалова, А.П. Яценко, А.Н. Петрунько,
А.Д. Сущинский, Г.А. Нарушин, И.Н. Егорова*

*Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана,
Запорожье, Украина*

E-mail: common@timag.org, nii@nii.timag.org

Представлены результаты исследования технологии магнито-термического получения губчатого циркония на экспериментальных установках. Исследованы технологические схемы получения губчатого циркония: восстановлением сублимированного порошкообразного тетрахлорида циркония и паров тетрахлорида циркония. Результаты выполненных исследований использованы при разработке оборудования и технологии опытно-промышленного производства губчатого циркония.

В настоящее время в Украине промышленное производство металлического циркония в необходимых объемах отсутствует, несмотря на то, что страна имеет уникальные природные запасы циркониевого сырья и занимает третье место в мире после ЮАР и Австралии. Следовательно, актуальными являются исследования технологии получения металлического циркония на основе сырья Украины и его некоторых свойств.

Наиболее чистый цирконий получают электролитическим способом, а также по йодидной и фторидной технологиям, однако они более сложные и затратные в сравнении с хлоридной технологией. Поэтому многие производители (США, Франция, Индия, КНР) для получения металлического циркония ядерной чистоты используют хлоридную технологию.

Магнито-термический метод получения губчатого циркония по методу Кроля включает такие технологические процессы, как восстановление тетрахлорида циркония магнием, очистку продуктов восстановления вакуумной сепарацией с получением блока губчатого циркония и его переработку в товарный продукт.

Чистота циркония зависит от качества исходных составляющих (тетрахлорида циркония, аргона и магния), а также от условий процесса восстановления и от материала реторты, в которых этот процесс осуществляется. Как известно, все примеси, присутствующие в тетрахлориде циркония, аргоне и магнии, поглощаются цирконием. В результате процесса восстановления и высокотемпературной вакуумной сепарации получают блок губчатого циркония. Технология переработки блока циркониевой губки включает такие операции, как выгрузку блока из реторты, крупное дробление блока, дробление крупных кусков губки до мелких фракций с последующим рассевом и выделением товарных фракций, сортировку и усреднение, отбор проб, комплектацию и упаковку товарного металла в тару [2, 3]. Операции по измельчению и рассеву губчатого циркония проводят под защитой инертного газа (аргона). После упаковки тару с губчатым цирконием заполняют аргоном. Для транспортирования метал-

ла используют герметичные контейнеры, заполняемые аргоном.

Учитывая высокие требования к губчатому цирконии по содержанию газовых примесей (в основном кислорода и азота), а также других основных элементов (железа, никеля, углерода и др.), исследование технологических режимов магнито-термического восстановления тетрахлорида циркония и вакуумной сепарации осуществляли по двум технологическим схемам: восстановление сублимированного порошкообразного тетрахлорида циркония (рис. 1), восстановление паров тетрахлорида циркония (рис. 2) с последующей вакуумтермической очисткой на экспериментальной установке вакуумной сепарации (рис. 3).

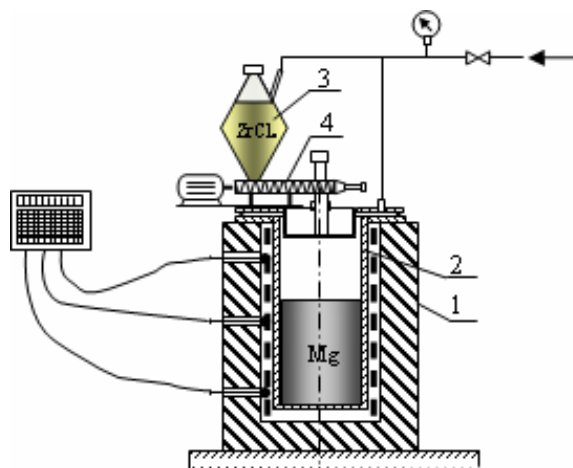


Рис. 1. Схема экспериментальной установки восстановления порошкообразного $ZrCl_4$:

1 – электропечь; 2 – реторта аппарата восстановления; 3 – расходный бункер с порошкообразным $ZrCl_4$; 4 – шнековый питатель

В процессе восстановления использовали реакционный стакан. По окончании процесса аппарат охлаждали, реакционную массу подвергали визуальному осмотру, затем монтировали аппарат вакуумной сепарации. После проведения процесса вакуумной сепарации аппарат с очищенным губчатым

цирконием охлаждали до температуры 30 °С и демонтировали в атмосфере аргона.

В ходе исследовательской работы использовали магний–восстановитель и тетрахлорид циркония, химический состав которых приведен в табл. 1-3.

Основные технологические параметры процессов восстановления и вакуумной сепарации приведены в табл. 4.

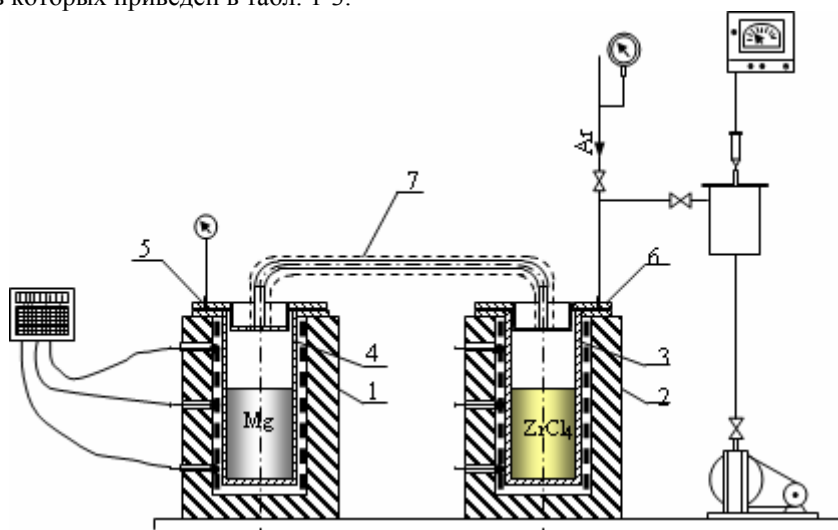


Рис. 2. Схема экспериментальной установки восстановления паров $ZrCl_4$: 1 – электроды аппарата восстановления $ZrCl_4$; 2 – электроды испарителя; 3 – реторта испарителя; 4 – аппарат восстановления; 5 – крышка аппарата восстановления; 6 – крышка испарителя; 7 – паропровод

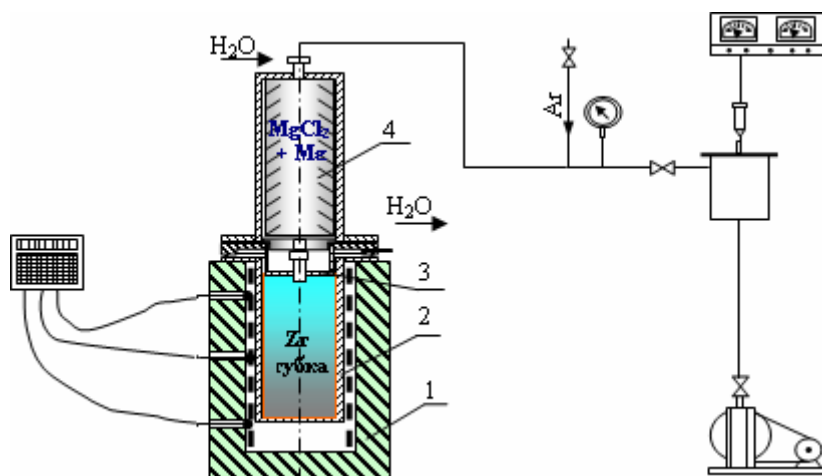


Рис. 3. Схема экспериментальной установки вакуумной сепарации губчатого циркония: 1 – электроды; 2 – реторта с реакционной массой; 3 – крышка; 4 – реторта-конденсатор

Таблица 1
Качество магния–восстановителя, использованного при получении губчатого циркония

Наименование продукта	Химический состав, мас. %						
	Si	Al	Ni	Ti	Fe	N	O
Магний	0,008	0,015	0,001	0,002	0,025	0,002	0,003

Таблица 2
Химический состав технического $ZrCl_4$, загружаемого в виде порошка

Наименование продукта	Проба	Химический состав, мас. %				
		Si	Al	Ni	Ti	Fe
$ZrCl_4$	1	0,0870	0,004	0,0070	0,0540	0,010
$ZrCl_4$	2	0,0140	0,004	0,0080	0,0420	0,100

Таблица 3

Химический состав очищенного $ZrCl_4$, загружаемого в виде пара

Наименование продукта	Проба	Химический состав, мас. %						
		Si	Al	Ni	Ti	Fe	O	N
$ZrCl_4$	1	-	0,004	<0,005	-	-	0,91	0,006
$ZrCl_4$	2	-	0,004	<0,005	-	-	-	-
$ZrCl_4$	3	0,019	0,002	0,006	0,001	0,013	-	-

Таблица 4

Основные технологические параметры процессов магнетермического получения губчатого циркония

Основные показатели	Процесс с использованием порошкообразного $ZrCl_4$	Процесс с использованием парообразного $ZrCl_4$
Процесс восстановления:		
Температура в печи восстановления, °С	800...845	800...880
Температура в печи испарения, °С	-	450...750
Избыточное давление в аппарате восстановления, кгс/см ²	0,10...0,25	0,05...0,50
Средняя скорость загрузки $ZrCl_4$, кг/ч	9,00	3,45
Коэффициент использования магния, %	61,00	58,50
Процесс вакуумной сепарации:		
Температура в печи сепарации, °С	950...980	950...1000
Остаточное давление, мм рт. ст.	менее 1	менее 1
Продолжительность процесса, ч	10,0	10,0
Выход губчатого циркония:		
Выход кричного губчатого циркония, %	100,0	100,0
Выход гарнисажного губчатого циркония, %	55,0	38,0

Показаны форма залегания блока реакционной массы в реакционном стакане и ее состав после процесса восстановления (рис. 4) и внешний вид блока после процесса вакуумной сепарации (рис. 5). Форма блока губчатого циркония после сепарации значительно не изменилась, однако блок уменьшился в размерах вследствие его спекания при высокой температуре в результате отгонки из губки магния и хлорида магния. Как видно, основная масса губчатого циркония в виде блока располагалась в донной части реакционного стакана, часть губчатого циркония в виде гарнисажа – в верхней цилиндрической части реакционного стакана.

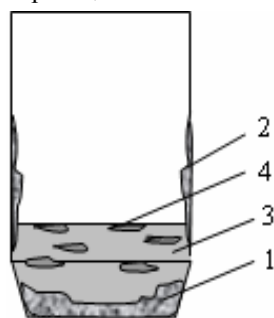


Рис. 4. Форма залегания и состав реакционной массы в реакционном стакане после процесса восстановления: 1 – реакционная масса циркониевой губки; 2 – циркониевая губка, гарнисаж; 3 – хлорид магния; 4 – магний

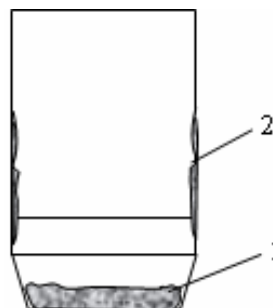


Рис. 5. Форма залегания губчатого циркония в реакционном стакане после процесса вакуумной сепарации: 1 – блок циркониевой губки; 2 – губка циркониевая, гарнисаж

Из табл. 4 видно, что выход кричного губчатого циркония, полученного восстановлением парообразного тетрахлорида циркония, составил 62,0 % от массы блока, что выше, чем выход кричного металла, полученного восстановлением порошкообразного тетрахлорида циркония.

Результаты химического анализа кричного губчатого циркония крупностью от 25 до 2 мм по содержанию основных примесей показали, что по качеству он близок к металлу, полученному другими производителями. Содержание примесей азота и кислорода в полученном губчатом цирконии выше, чем в товарном металле зарубежных производителей. Это связано с более низким качеством используемого тетрахлорида циркония, а также с влияни-

ем так называемого «масштабного» фактора – больших размеров экспериментальных установок.

ВЫВОДЫ

1. Исследована технология магниетермического получения губчатого циркония на экспериментальных установках.

2. Рассмотрены технологические схемы получения губчатого циркония: восстановлением сублимированного порошкообразного тетраоксида циркония и паров тетраоксида циркония.

3. Показано, что содержание примесей, кроме газовых, в полученной губке и качество металлического циркония незначительно отличаются от губчатого циркония других производителей. При этом более высокий выход кричного губчатого циркония обеспечивается при восстановлении паробразного $ZrCl_4$, что объясняется дополнительной очисткой исходного сырья.

4. Результаты выполненных исследований использованы при разработке оборудования и технологии опытно-промышленного производства губчатого циркония.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Зеликман, О.Е. Крейн, Г.В. Самсонов. *Металлургия редких металлов*. М.: «Металлургия», 1964, 568 с.
2. G.L. Miller. *Zirconium*. London: «Butterworths Scientific Publication», 1954; М.: Изд-во иностр. лит., 1965.
3. *Современное состояние технологии переработки циркониевых концентратов за рубежом*. М.: ЦНИИ ЦМ, 1976.
4. *ASTM B349/B349M-03: Standard Specification for Zirconium Sponge and Other Forms of Virgin Metal for Nuclear Application*.
5. *Производство циркония по хлоридной технологии* / Пер. под ред. Х.Г. Вайдингера. Германия, Нюрнберг, 2006.
6. Л.Г. Нехамкин и др. *Металлургия циркония и гафния*. М.: «Металлургия», 1979, 154 с.

Статья поступила в редакцию 29.08.2011 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ МАГНІЄТЕРМІЧНОГО ОДЕРЖАННЯ ГУБЧАСТОГО ЦИРКОНІЮ НА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ УСТАНОВКАХ

*Р.А. Щербань, Я.А. Шаповалова, О.П. Яценко, А.М. Петрунько, О.Д. Сущинський,
Г.О. Нарушин, І.М. Єгорова*

Представлено результати дослідження технології магниетермічного одержання губчатого цирконію на експериментальних установках. Досліджені технологічні схеми одержання губчатого цирконію відновленням сублимованого порошкоподібного тетраоксида цирконію та парів тетраоксида цирконію. Результати виконаних досліджень використані при розробці обладнання та технології дослідно-промислового виробництва губчатого цирконію.

RESEARCH ON MAGNESIUM THERMAL TECHNOLOGY OF SPONGE ZIRCONIUM OBTAINING ON THE EXPERIMENTAL APPARATUS

*R.A. Scherban, Ya.A. Shapovalova, A.P. Yatsenko, A.H. Petrun'ko, A.D. Sushchinskii,
G.A. Narushin, I.N. Egorova*

The results of research on magnesium-thermal technology of sponge zirconium obtaining on the experimental apparatus are represented. The technological schemes of zirconium sponge obtaining are investigated. There are reduction of sublimated zirconium tetrachloride in the form of powder and reduction of zirconium tetrachloride in vapor form. The results of the conducted investigations are used for development of equipment and technology of sponge zirconium pilot production.