

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ МАГНІСТЕРМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ТЕТРАХЛОРИДА ЦИРКОНІЮ

*Т.Б. Янко, О.П. Яценко, О.Д. Сущинський,
С.Д. Лавриненко*, М.М. Пилипенко**

Державне підприємство «Державний науково-дослідний та проектний інститут титану» (ДП «ДНДП Інститут титану»), Запоріжжя, Україна

E-mail: common@timag.org; titanlab3@rambler.ru;

**Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»,*

Харків, Україна

E-mail: slavrinenko@kipt.kharkov.ua

Розглянуто питання надходження домішок у губчастий цирконій та способи зменшення їх кількості за рахунок підготовки вихідної сировини різними способами.

Станом на 2013 рік в Україні експлуатуються 15 енергоблоків АЕС із загальною встановленою потужністю 1385 МВт. У 2012 році на них було напрацьовано близько 100 млрд кВт-год електроенергії, що складає близько 50% від загального вітчизняного виробництва електроенергії. Потреби АЕС України в паливі для реакторів типу ВВЕР-1000 складають 620 тепловиділяючих збірок на рік. На цей час основна частина енергоблоків українських АЕС забезпечується ядерним паливом виробництва ВАТ ТВЕЛ (Російська Федерація). Це ставить Україну в енергетичну залежність від Росії, незважаючи на те, що Україна має великі запаси цирконієвої і уранової сировини [1, 2]. За покладами цирконійвмісних руд Україна перебуває на третьому місці в світі після Австралії та Південно-Африканської Республіки [3].

Для скорочення енергетичної залежності України від інших країн у 1995 році було прийнято «Енергетичну стратегію України на період до 2030 року». Одним із напрямків її реалізації стала «Програма розвитку цирконієвого виробництва до 2030 року». Вона передбачала на першому етапі (2005-2015 роки) організацію виробництва цирконієвого прокату в обсягах, які забезпечують потреби ядерно-паливного циклу в Україні (150 т). У довгостроковій перспективі (2016-2030 роки) передбачалось збільшити виробництво цирконієвого прокату до 300 т [4].

Для виготовлення прокату використовуються цирконієві сплави різного складу, основою яких є металевий цирконій ядерної чистоти. В останній час для виробництва цирконієвих сплавів використовують губчастий цирконій магністермічного виробництва (США, Франція, Росія, КНР, Індія), електролітичний та йодидний цирконій (Росія).

Згідно із заходами Програми планувалось здійснити на ДНВП «Цирконій» технічне переоснащення діючого виробництва цирконію, на ДП «ДНДП Інститут титану» – будівництво та введення в експлуатацію дослідно-промислового виробництва цирконієвої губки, на ДП «НДТІ» –

реконструкцію, технічне переоснащення і введення в експлуатацію виробництва цирконієвого прокату, труб, прутів і стрічок.

За напрямком наукового, проектного та інформаційного супроводження об'єктів ядерно-паливного циклу (ЯПЦ) передбачалось:

– удосконалити технологію отримання діоксиду цирконію;

– розробити технологію і обладнання магністермічного одержання цирконієвої губки;

– розробити технологію отримання цирконієвого сплаву і трубною заготовки;

– удосконалити технологію холодної деформації і отримання цирконієвого прокату.

Головними виконавцями наукового, проектного та інформаційного супроводження об'єктів ЯПЦ було визначено ДП «ДНДП Інститут титану», ІФТТМТ ННЦ ХФТІ та ДП «НДТІ».

ДП «ДНДП Інститут титану» та ІФТТМТ ННЦ ХФТІ протягом 2007-2013 рр. виконали комплекс науково-дослідних робіт зі створення технології та обладнання для магністермічного виробництва губчастого цирконію і отримали експериментальні партії губчастого цирконію; розробили основи технології отримання вітчизняного цирконієвого сплаву Zr1Nb на основі магністермічної цирконієвої губки.

Цирконієві сплави, які мають низький переріз захвату теплових нейтронів, високу радіаційну та корозійну стійкість, є основним конструкційним матеріалом активних зон реакторів на теплових нейтронах з водяним теплоносієм [5]. Зовсім незначні кількості газових домішок значно впливають на фізико-механічні властивості цирконієвих сплавів та на режими їх плавки, механічної і термічної обробки. Підвищення вмісту кисню в зливках цирконієвих сплавів знижує експлуатаційні характеристики труб для виготовлення паливних елементів. Підвищений вміст у цирконії кисню та азоту призводить до підвищення σ_b та $\sigma_{0.2}$. В інтервалах вмісту 0,002...0,40% кисню і 0,002...0,44% азоту пластичність цирконію знижується відповідно в 5 і

10 разів. При використанні для виробництва цирконієвих сплавів магнієтермічної цирконієвої губки високий вміст у ній домішок хлору і водню призводить до дестабілізації режимів дугової і електронно-променевої плавки витратних електродів [6].

Основними джерелами надходження в цирконій губчастий магнієтермічного виробництва домішок кисню, азоту і водню є сировина (тетрахлорид цирконію, магній-відновник), допоміжні матеріали (аргон, гума) та атмосферне повітря, що натікає в апарати відновлення та сепарації при їх експлуатації. Домішка хлору надходить в цирконій губчастий в основному з хлориду магнію, який є продуктом магнієтермічного відновлення тетрахлориду цирконію.

Для оптимізації процесу магнієтермічного відновлення тетрахлориду цирконію та зменшення кількості домішок, що надходять разом із вихідною сировиною, були виконані дослідження технології процесу відновлення тетрахлориду цирконію, підготовленого різними способами:

- відновлення з порошкоподібного тетрахлориду цирконію, який отримано способом подвійної сублимації тетрахлориду цирконію;

- відновлення тетрахлориду цирконію з сольового розплаву хлоридів, який отримано способом змішення і плавлення;

- відновлення з компактованого тетрахлориду цирконію, який отримано пресуванням та пересублимацією тетрахлориду цирконію.

У промисловому виробництві губчастого цирконію магнієтермічним способом для здійснення процесів відновлення використовують в основному сублимований твердий та порошкоподібний тетрахлорид цирконію [7-11]. Вид вихідної сировини має важливе значення на показники процесу відновлення, зокрема, на продуктивність процесу відновлення, коефіцієнт використання вихідної сировини, витрати електроенергії та якість губчастого цирконію. Сировина також значно впливає на конструкцію апарата відновлення та його техніко-економічні показники: розміри, вагу, надійність, продуктивність. Так, при використанні твердого сублимованого тетрахлориду цирконію [7-8] конструкція апарата відновлення включає в себе: випарник, який має великі розміри та енергоємність; низьку продуктивність через складнощі в підводі тепла до блоку твердого тетрахлориду цирконію та низьку швидкість випарування тетрахлориду цирконію. При використанні порошкоподібного тетрахлориду цирконію [9-11] конструкцію апарата відновлення треба доповнювати вузлом завантаження порошку тетрахлориду цирконію в реактор відновлення (шнековий живильник, витратний бункер тощо) та випарником з паропроводом, які розташовано зовні реактора. Це також значно ускладнює конструкцію апарата відновлення та його експлуатацію. До того ж порошок тетрахлориду цирконію має низьку щільність ($0,7...1,0 \text{ г/см}^3$), що потребує при завантаженні його у випарник використання витратного бункера великих розмірів. У процесі

завантаження порошку тетрахлориду цирконію у випарник він зависає на стінках витратного бункера, ущільнюється в шнековому живильнику і заклинює шнек, що призводить до зупинки роботи живильника та зупинки процесу відновлення. Поновлення процесу відновлення потребує чистки шнекового живильника. При цьому втрачається частина сировини та знижуються коефіцієнт використання тетрахлориду цирконію і продуктивність процесу відновлення. Використання способу завантаження порошку тетрахлориду цирконію у випарник пневмотранспортом, за допомогою аргону [12], потребує витрат великої кількості аргону, призводить до виносу порошку з випарника та реактора відновлення, що знижує коефіцієнт використання тетрахлориду цирконію і продуктивність процесу відновлення, та ускладнює конструкцію обладнання.

Відомий спосіб відновлення тетрахлориду цирконію з сольового розплаву хлоридів [13, 14]. Перевагами цього способу є: можливість залучення відходів цирконієвого виробництва; рафінування тетрахлориду цирконію від домішок; збільшення завантаження реактора за рахунок більш високої його щільності в сольовому розплаві ($1,8...1,9 \text{ г/см}^3$) у порівнянні з порошкоподібним ($0,7...0,9 \text{ г/см}^3$); зменшення втрат тетрахлориду цирконію за рахунок виключення виносу пилу; технологічність отриманого вихідного продукту при збереженні та транспортуванні (не гідролізується, має незначне газовиділення при кімнатній температурі).

Отже спосіб підготовки вихідної сировини до процесу відновлення має важливий вплив на показники цього процесу і розробку технології магнієтермічного отримання губчастого цирконію, що потребує більш детального дослідження цього впливу та вибору найбільш ефективного способу.

В ДП «ДНДП Інститут титану» були виконані дослідження та відпрацювання технологічних режимів отримання цирконію губчастого з тетрахлориду цирконію різного виду та складу (порошкоподібного, в розплаві хлоридів, компактованого) для визначення оптимального способу підготовки вихідної сировини до процесу магнієтермічного отримання цирконію губчастого, який забезпечує збільшення продуктивності процесу магнієтермічного відновлення та коефіцієнта використання тетрахлориду цирконію, а також зменшення вмісту домішок у губчастому цирконію.

Для проведення досліджень на лабораторних установках були підготовлені зразки тетрахлориду цирконію різного виду та складу:

- порошкоподібного, отриманого подвійною сублимацією тетрахлориду цирконію;

- отриманого в розплаві хлоридів натрію та калію шляхом змішування та плавлення хлоридів при температурі $550 \text{ }^\circ\text{C}$;

- компактованого пресуванням порошку сублимованого тетрахлориду цирконію на гідравлічному пресі та подрібненого до необхідних розмірів;

- компактованого методом пересублимації порошкового тетрахлориду цирконію з

конденсацією в тверду фазу та подрібненого до необхідних розмірів.

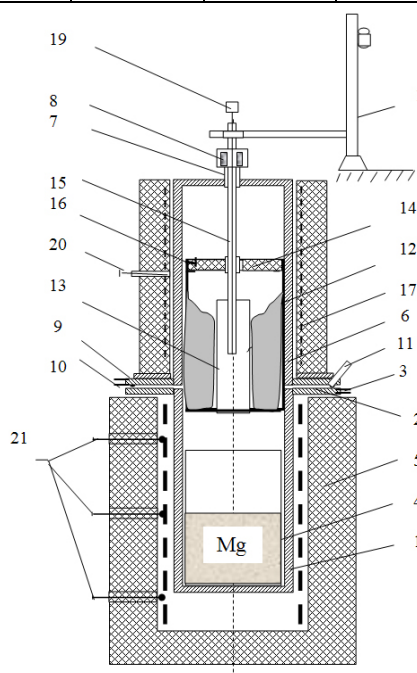
На лабораторній установці (рисунок) проведено шість процесів відновлення з використанням тетрахлориду цирконію, який підготовлено різними способами, зокрема: два процеси з використання порошку сублімованого тетрахлориду цирконію; два процеси з використанням тетрахлориду цирконію в сольовому розплаві хлоридів; один процес з використанням компактованого на гідравлічному пресі тетрахлориду цирконію і один процес з використанням тетрахлориду цирконію компактованого пересублимацією в тверду фазу.

Умови проведення процесів відновлення і отримані результати наведено в таблиці. Як видно з даних, які наведено в таблиці, найвищу питому продуктивність за тетрахлоридом цирконію досягнуто в процесах відновлення 5 і 6, в яких в якості вихідної сировини був використаний компактований тетрахлорид

цирконію. У процесах відновлення 1 та 2 питома продуктивність за тетрахлоридом цирконію близька до такого ж показника в процесах 5 і 6. Найнижча питома продуктивність за тетрахлоридом цирконію – в процесах відновлення 3 і 4. Це можна пояснити тим, що при використанні в якості вихідної сировини тетрахлориду цирконію в сольовому розплаві хлоридів швидкість його випарування при температурі 450...550 °С нижча в порівнянні з температурою випарування порошкового і компактованого тетрахлориду цирконію. Враховуючи це, а також те, що при використанні порошкового тетрахлориду цирконію значно ускладнюються операції щодо його завантаження у випарник та обладнання для транспортування і зберігання порошку, більш раціонально компактувати порошок тетрахлориду цирконію в таблетки або гранули оптимальних розмірів перед їх завантаженням у випарник.

Технологічні параметри процесів відновлення і отримані результати

Номер процесу	Вид вихідного $ZrCl_4$			Завантажено Mg-відновника в реактор, кг	Температура у реакторі відновлення, °С	Тиск у реакторі відновлення, кПа	Тривалість процесу відновлення, г	Отримано Zr у реакційній масі, кг	Питома продуктивність відновлення за $ZrCl_4$, кг/г
	Порошок	Сольовий розплав	Компактований						
	завантажено у випарник / використано в процесі відновлення, кг								
1	0,84 / 0,71	–	–	0,36	800...850	98...150	4,0	0,28	0,180
2	1,05 / 0,97	–	–	0,31	800...850	101...135	5,5	0,38	0,177
3	–	0,9 / 0,43	–	0,30	810...850	100...150	3,5	0,17	0,124
4	–	1,1 / 0,56	–	0,40	810...850	103...136	4,0	0,22	0,140
5	–	–	0,5 / 0,39	0,22	810...850	100...125	2,10	0,15	0,183
6	–	–	1,0 / 0,87	0,36	810...850	98...130	4,1	0,34	0,212



Лабораторна установка магнієтермічного відновлення тетрахлориду цирконію:

- 1 – реторта; 2 – фланець охолоджуваний;
- 3 – патрубки для подачі та відводу води;
- 4 – реакційний тигель; 5 – піч електрична шахтна;
- 6 – реторта-випарник; 7 – патрубок;
- 8 – сальникове ущільнення; 9 – фланець охолоджуваний;
- 10 – патрубки для подачі і відводу води;
- 11 – патрубок для вакуумування, подачі та стравлювання аргону; 12 – стакан для очищеного $ZrCl_4$;
- 13 – паропровід; 14 – кришка теплоізольована;
- 15 – шток порожнистий; 16 – утискувач гвинтовий;
- 17 – піч електрична трубчаста;
- 18 – привід вертикального переміщення штоку;
- 19, 20 – термодатчики для контролю та регулювання температури в реторті-випарнику;
- 21 – термодатчики для контролю та регулювання температури по висоті реторти з реакційним тиглем

БІБЛОГРФІЧНИЙ СПИСОК

1. http://energoatom.kiev.ua/ua/news/nngc?_m=pubs&_t=rec&id=33699.
2. И.М. Неклюдов. Состояние и проблемы атомной энергетики в Украине // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2007, №2, с. 3-9.
3. *Zirconium Industry Overview (zirconium, metal, mineral)*: Industry report, May 2011, 42 p.
4. *Стратегия развития ядерной энергетики в Украине на период до 2030 года и на дальнейшую перспективу (проект)*. Киев, 2005, 34 с.
5. А.К. Шиков, А.Д. Никулин, А.В. Никулина и др. Современное состояние и перспективы развития производства циркония и его сплавов и изделий из них // *Физика и химия обработки материалов*. 2001, №6, с. 5-14.
6. С.В. Ладохин, В.С. Вахрушева. Перспективы применения электронно-лучевой плавки для получения сплавов циркония в Украине // *Современная электрометаллургия*. 2008, №4, с. 22-27.
7. Н.В. Барышников, В.Э. Гегер, Н.Д. Денисова и др. *Металлургия циркония и гафния*. М.: «Металлургия», 1979, 208 с.
8. А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов. *Металлургия редких металлов*: Учебник для вузов. М.: «Металлургия», 1991, 432 с.
9. Г.Л. Миллер. *Цирконий*. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1955, 392 с.
10. Г.А. Меерсон, Ю.В. Гагаринский. *Металлургия циркония* / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1959, 419 с.
11. Пат. RU 2310002 C2 C22B34/14 (2006.01) C22B5/04 (2006.01). *Способ восстановления тетраоксида циркония* / С.В. Батаев, Н.А. Васильев, И.Т. Дорохов, И.Н. Ворожейкин, В.А. Котрехов, С.В. Чинейкин, В.А. Лубнин, В.Е. Емельковский, С.А. Коньков (Россия) // ОАО «Чепецкий механический завод» (ОАО ЧМЗ) №2005134076/02; заявл. 03.11.2005, опубл. 20.05.2007.
12. Пат. RU 2410450 C1 C22C35/00. *Способ подачи тетраоксида циркония (гафния) в реактор восстановления* / Н.А. Васильев, И.Н. Ворожейкин, И.Т. Дорохов, С.В. Чинейкин, С.А. Коньков (Россия) // ОАО «Чепецкий механический завод» (ОАО ЧМЗ) №2009129794/02; заявл. 03.08.2009, опубл. 03.08.2009.
13. Пат. RU 2230816 C2 C22C35/00. *Способ получения магниевых циркониевых лигатур* / Г.И. Белкин, С.М. Новиков, О.А. Рубель, М.Н. Ремеслов, Ю.А. Ряпосов, Н.К. Жуланов (Россия) // ОАО «Соликамский магниевый завод» №2002124186/02; заявл. 11.09.2002, опубл. 20.06.2004.
14. Пат. FR2591235 (B1). *Process and apparatus for producing metallic zirconium* / Kimura Etsuji, Ogi Katsumi, Sato Kazusuke, Kwon Young J. (Mitsubishi Metal Corp [JP]) – C22B34/14, FR19860017188 19861209, 1992-09-18.

Статья поступила в редакцию 04.12.2013 г.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ

Т.Б. Янко, А.П. Яценко, А.Д. Сущинский, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко

Рассмотрены вопросы попадания примесей в губчатый цирконий и способы уменьшения их количества за счет подготовки исходного сырья разными методами.

OPTIMIZATION OF MAGNESIUM THERMAL REDUCTION TECHNOLOGY OF ZIRCONIUM TETRACHLORIDE

T.B. Ianko, O.P. Iatsenko, O.D. Sushinskiy, S.D. Lavrinenko, M.M. Pylypenko

The problems of getting impurities in zirconium sponge and ways of reducing their amount by preparing starting materials in different ways.