

ЧИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 669.054:669.27/.29

РАФИНИРОВАНИЕ ЛЕГКИХ РЕДКИХ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г.А. Колобов, А.В. Карпенко

Запорожская государственная инженерная академия, Запорожье, Украина

E-mail: abkarpenko@mail.ru; тел. +38(050)534-59-19

Обзор технологий получения высокочистых легких редких, редкоземельных, радиоактивных металлов и их соединений: электролитическим рафинированием, вакуумной дистилляцией, электронно-лучевой и зонной плавками, направленной кристаллизацией, электропереносом, экстракцией, ионным обменом.

ВВЕДЕНИЕ

К редким металлам, в силу специфики их применения, предъявляются повышенные требования по чистоте. Особенно это относится к представителям трех подгрупп редких металлов: легким редким, редкоземельным и радиоактивным. Для их рафинирования используются химические, электрохимические и физические методы.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ АНАЛИТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ЛЕГКИЕ РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ

Общепринятой технологией получения металлического лития является электролиз расплавленного LiCl в смеси KCl при температуре 400...460 °С. Электролитический литий выпускается двух сортов: ЛЭ-1 (98,0% Li) и ЛЭ-2 (97,0% Li). Для очистки электролитического лития от неметаллических включений используют переплавку и отстаивание металла под слоем вазелинового или парафинового масла. Для очистки металлического лития от азота и кислорода используют два метода, основанные на принципе ликвационного рафинирования: низкотемпературное (250 °С) фильтрование жидкого лития от выпавших в осадок нитридов и оксидов через сетчатые или проволочные фильтры из железа, титана или молибдена и осаждение нитридов и оксидов лития на холодной ловушке. Также могут быть использованы такие поглотители кислорода и азота, как титан, цирконий или иттрий. Очистку от щелочных металлов ведут, используя различие в термической устойчивости гидридов калия, натрия и лития.

Для доведения лития до требований мировых стандартов по чистоте (не менее 99,5%) применяют два метода рафинирования: дистилляцию в вакууме и направленную кристаллизацию [1]. При вакуумной дистилляции сначала при 450 °С отгоняют основное количество примесей щелочных металлов (калия и натрия). Затем литий испаряют при 600...800 °С в вакууме $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, поддерживая температуру в конденсаторе 340...420 °С. При извлечении лития в конденсат (на 85...90%) содержание примесей в нем снижается до тысячных долей процента. Дистилляционные установки изготавли-

вают из металлов, не взаимодействующих с литием (чистые железо, титан, ниобий, тантал, молибден). Термодинамика и кинетика процесса рафинирования чернового лития методом вакуумной дистилляции обсуждены в работах [2, 3]. На основании рассмотрения равновесных диаграмм жидкость–пар для лития и основных примесей в нем в работе [2] показано, что методом вакуумной дистилляции можно получать литий чистотой 99,99%. При низкой (400...600 °С) температуре хорошо отделяются калий и натрий. Парциальное давление паров кальция и магния близко к давлению паров лития, и их испарение при 600...800 °С происходит в значительной степени совместно с основным металлом, в то время как алюминий, кремний, железо и никель при этой температуре остаются в жидкой фазе.

В работе [3] на основании изучения кинетики фракционной вакуумной дистилляции лития показано, что при температуре 700...800 °С и давлении 3,0...3,2 Па происходит полное отделение алюминия, кремния, железа и никеля, осаждающихся в данной фазе, в то время как литий испаряется со скоростью $(1,492...8,244) \cdot 10^{-1}$ г·см⁻²·мин⁻¹. При температуре 400...600 К и давлении ниже 1,3 Па наблюдаются преимущественные испарения калия, натрия, магния и кальция со скоростями соответственно $(9,762...1,994) \cdot 10^{-2}$; $(2,427...1,455) \cdot 10^{-1}$; $(1,797 \cdot 10^{-3}...5,62 \cdot 10^{-1})$ и $(8,46 \cdot 10^{-6}...7,878 \cdot 10^{-3})$ г·см⁻²·мин⁻¹. При этом потери лития с парами достигают 3...5%.

В патенте Российской Федерации [4] представлен способ получения лития высокой чистоты, заключающийся в следующем. Литий заливают в реактор печи, печь вакуумируют, промывают инертным газом и нагревают. Далее проводят выдержку жидкого лития для отделения тяжелых металлических примесей, фильтруют при избыточном давлении инертного газа и после фильтрации проводят кристаллизацию лития в направлении снизу вверх с получением слитка. Техническим результатом изобретения являются повышение степени очистки лития в 1,8–2,0 раза и сокращение энергозатрат в 2,0–2,5 раза.

В двух других патентах Российской Федерации [5, 6] описан подобный способ рафинирования лития и установка для его осуществления. Способ

включает заливку металла в тигель миксера, вакуумирование, фильтрацию и направленную кристаллизацию при выдержке расплавленного лития в изложнице. Заливку проводят при температуре 220...270 °С, а фильтрацию – при создании в установке рафинирования вакуумметрического давления до 0,10 МПа. Фильтрацию металла проводят через фильтр из стальной сетки с размером ячейки не более 0,04 мм или металлокерамический фильтр со средним размером пор 0,005...0,04 мм, а направленную кристаллизацию – охлаждением заполненных металлом изложниц путем принудительной подачи охлаждающего воздуха в радиатор охлаждения столешниц с объемной скоростью 2,0...2,5 тыс. нм³/ч.

Высокочистые редкие легкие щелочные металлы (рубидий и цезий) могут быть получены по следующей комплексной технологии [7]. После получения из поллуцитовых концентратов черновых сплавов из последних извлекают рубидий и цезий. Очистку их от металлических и газовых примесей осуществляют методом высоковакуумной дистилляции. Для полученных по разработанной технологии металлов отношение остаточного электросопротивления при температуре, близкой к абсолютному нулю, к сопротивлению при 293 К равнялось $1 \cdot 10^{-3}$ для рубидия и $1 \cdot 10^{-4}$ для цезия, что соответствует суммарному содержанию примесей в рубидии ~ 0,01, в цезии – 0,001 мас. %.

Металлический бериллий получают электролизом расплавленного BeCl_2 или магнетермическим восстановлением BeF_2 . Черновой бериллий обычно содержит до 0,5% примесей (Al, Fe, Si, Cu, Mn, Mg). Переплавкой чернового бериллия в вакууме удаляют из него газовые примеси и магний. Такой бериллий может быть применен для изготовления технических сплавов.

Для повышения чистоты бериллия применяют такие методы рафинирования, как дистилляцию в вакууме или электролитическую очистку. При дистилляции в вакууме (температура 1400 °С, остаточное давление 0,013 Па) с конденсацией паров бериллия на охлаждаемом конденсаторе происходит очистка бериллия от примесей железа, углерода и бора, а при конденсации на поверхности с высокой температурой – еще от алюминия и марганца (в 10–100 раз). Чистота бериллия при этом возрастает до 99,98%.

Большинство примесей, содержащихся в техническом металле, электроположительнее бериллия, поэтому при электролитическом рафинировании они не будут переходить в электролит, а следовательно, и выделяться на катоде. Рафинировочный электролизер имеет следующие характеристики: сила тока на ванне не выше 800 А, напряжение 5,5 В, выход по току 80%. Качество электролитически рафинируемого металла близко к качеству дистиллированного бериллия и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к ядерному металлу. Еще более глубокая очистка бериллия от примесей достигается применением зонной плавки (вертикальной бестигельной). В процессе зонной плавки достигается существенное снижение содержания при-

месей алюминия, марганца, кремния, хрома и в меньшей степени – железа и меди.

В работе [8] представлен метод получения высокочистого (99,5 мас. %) изотропного металлокерамического бериллия для аэрокосмических конструкций. Отличительной особенностью метода является использование высокочистого дистиллированного металла при производстве распыленных порошков бериллия со сферической формой частиц в сочетании с процессом их горячего изостатического прессования.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Высокая реакционная способность редкоземельных металлов (РЗМ) объясняет то, что на стадии получения этих элементов в металлическом виде они интенсивно загрязняются различными примесями. Поэтому РЗМ, получаемые как электролитическим, так и металлотермическим методами, можно охарактеризовать лишь как металлы технической чистоты. Суммарное содержание в них таких примесей, как кислород, фтор (хлор) и углерод, часто превышает 1%. В значительной степени РЗМ загрязняются также материалами контейнера и восстановителем при проведении металлотермических процессов. Высокое содержание примесей изменяет физико-химические свойства РЗМ, особенно их пластичность и коррозионную стойкость. Наибольшее влияние на свойства металлов оказывают неметаллические примеси, растворимость которых при невысоких температурах мала. Такие примеси, как кислород, углерод, фтор и хлор, присутствуют в РЗМ главным образом в виде включений определенных соединений – оксидов, карбидов, галогенидов и оксигалогенидов, объемные концентрации которых весьма велики и оказывают поэтому большое влияние на свойства металлов. В иттрии, например, содержащем около 0,3% кислорода и 0,08% фтора, объемная концентрация включений составляет до 5%.

Для очистки РЗМ в основном используют вакуумную дистилляцию, а также зонную плавку и электролиз металлов в твердом состоянии (электроперенос). В последние годы все большее распространение получает очистка РЗМ электролитическими методами [9].

Вакуумная дистилляция. Метод вакуумной дистилляции является одним из наиболее эффективных способов рафинирования РЗМ. Он позволяет проводить достаточно глубокую очистку РЗМ от примесей внедрения и ряда металлических примесей, у которых давление пара либо существенно выше, либо ниже, чем у РЗМ. К числу первых относятся Ca, Mg, Na и Li, а к числу вторых – Nb, Ta, W и ряд других. Такие элементы, как Fe, Ti, Cr, Mn, имеют давление пара, близкое к давлению пара большинства РЗМ, поэтому очистки от этих элементов практически не происходит.

Дистилляция в вакууме протекает с достаточной скоростью, когда давление насыщенного пара испаряемого вещества ≥ 665 Па. Такое давление достигается практически для всех РЗМ при 2000 °С, ис-

ключение составляют лишь три наиболее легких лантаноида – лантан, церий, празеодим.

На практике дистилляцию РЗМ проводят в вакуумных печах с резистивным или индукционным нагревом. Пары конденсируются либо на водоохлаждаемой поверхности, либо на нагретой. В последнем случае чистота металлов несколько выше, особенно по содержанию легколетучих элементов. Однако в этом случае существенный эффект очистки РЗМ от примесей внедрения будет достигаться только тогда, когда парциальное давление кислорода, азота, углерода и их соединений будет меньше $1 \cdot 10^{-6}$ Па, т. е. загрязнение нагретого конденсата будет сведено к минимуму.

При конденсации на водоохлаждаемую поверхность дистиллят часто получается достаточно пиррофорным, т. е. в этом случае сьем дистиллята следует проводить в защитной атмосфере.

Методом дистилляции большинство РЗМ получают чистотой выше 99,95%. Этот метод эффективен для очистки тугоплавких металлов иттриевой группы и самого иттрия, при этом плавка ведется в вакууме $\leq 0,0013$ Па. При плавке диспрозия, гольмия, эрбия поддерживают температуры: в тигле 1600...1700 °С, конденсаторе 900...1000 °С. Для более тугоплавких металлов – иттрия, тербия, лютеция – 2000...2200 и 1300...1400 °С соответственно.

В работе [10] приведено изменение концентрации примесей внедрения (водорода, азота, кислорода, углерода) в иттрии в процессе дистилляции в вакууме $5 \cdot 10^{-5} \dots 5 \cdot 10^{-6}$ Па при различных способах откачки системы. Наиболее высокая степень очистки была достигнута в том случае, когда процесс дистилляции проводили в вакуумной камере с низким натеканием в изолированном объеме.

Методом вакуумной дистилляции после трех последовательных циклов из скандия марки СкМ-3 (99,62% Sc) получен металл чистотой $> 99,99\%$. Содержание газовых примесей при этом снизилось почти в 20 раз. Электронно-лучевой переплав дистиллированного скандия позволил получить слитки высокочистого скандия диаметром до 40 мм и длиной до 100 мм [11].

В работе [12] лантан высокой чистоты был получен из его хлорида совмещенным способом литий-термического восстановления и вакуумной дистилляции. В течение 1 ч восстановления и дистилляции в одном реакторе при температуре 950 °С и избытке лития 10% был получен лантан чистотой 99,974% с выходом 95%. Содержание примесей: РЗМ – 42,7; другие металлы – 100; углерод, сера и азот по 20 мкг/г.

Методом дистилляционной перекристаллизации получены празеодим и неодим повышенной чистоты [13]. Эти металлы были использованы для синтеза интерметаллических соединений, относящихся к сильно коррелированным электронным системам с необычными физическими свойствами.

Электроперенос. Электроперенос, или электролиз в твердом состоянии, основан на миграции примесных ионов в металлической решетке рафинируемого металла под действием постоянного тока, в

результате которой примеси концентрируются в одном конце образца (на аноде).

Теория электропереноса в твердых фазах применительно к высокотемпературным процессам очистки от примесей РЗМ, в частности неодима, приведена в работе [14].

Метод электропереноса используют для очистки тугоплавких РЗМ. Наиболее полно он изучен на иттрии, гадолинии и лютеции. В результате этих исследований установлено, что метод электропереноса эффективен для очистки от примесей внедрения (кислорода, азота, углерода). Эффективность рафинирования этим методом от металлических примесей значительно ниже.

Процесс электропереноса необходимо вести при максимальной температуре и в условиях глубокого вакуума (10^{-7} Па). Так, очистку иттрия проводят при температуре 1175 °С и плотности тока 1240 А/см^2 . Длительность процесса составляет не менее 120 ч, при этом содержание кислорода снижается с 0,33 до 0,034%, а азота – с 0,051 до 0,009%. Таким образом, с помощью электропереноса возможно получение РЗМ высокой степени чистоты, однако этот метод, вследствие очень малой производительности и значительной длительности, используют лишь для получения РЗМ в специальных целях, когда цена не является лимитирующим фактором [15].

При очистке диспрозия методом электротранспорта при температуре 1150 °С в течение 225 ч в катодной области стержня длиной 80 мм чистота металла возросла до 99,996%, а относительное электросопротивление $R(300 \text{ К})/R(4,2 \text{ К})$ увеличилось до 124 [16].

Зонная плавка. Процесс зонной плавки РЗМ ведут в высоковакуумных печах (10^{-8} Па) в водоохлаждаемых лодочках со скоростью движения зоны 150...280 мм/ч. Максимальное число проходов зоны 60. Для тех металлов, у которых велико давление пара при температуре плавления, процесс осуществляют в атмосфере высокочистого инертного газа. При зонной плавке лантана, гадолиния и тербия примеси водорода, кислорода и азота перераспределяются по всей длине слитка. Другие примеси (металлические) концентрируются в основном в конце слитка. Также наблюдается заметное перераспределение примесей других РЗМ [1].

Электролитическое рафинирование. Методом электролитического рафинирования можно получать порошки металлов необходимой дисперсности и высокой степени чистоты не только по металлическим, но и газовым примесям. Процессом можно эффективно управлять, выбирая состав электролита, изменяя значения катодной и анодной плотностей тока, а также при помощи комплексообразования. Технология электролитического рафинирования, освоенная и внедренная в производство ИХТРЭМС КНЦ РАН [17], позволяет получать высокочистые порошки тугоплавких редких и РЗМ, которые могут быть использованы при изготовлении мишеней для магнетронного распыления. В работе [18] рассматривается электролитическое рафинирование в солевых расплавах в сравнении с другими методами

очистки РЗМ: вакуумной плавкой, вакуумной дистилляцией, вакуумной сублимацией, зонной плавкой и электропереносом в твердом состоянии. Делается вывод, что комбинация электрорафинирования в солевых расплавах с электропереносом является оптимальным путем к достижению максимального уровня чистоты РЗМ.

Другие методы рафинирования. Особенности технологии рафинирования тугоплавких РЗМ путем их обработки водородной плазмой (Ar-30% H₂) рассмотрены в работе [19].

В монографии [20] изложены технологические основы процессов получения скандия высокой степени чистоты (99,998%) натриетермическим восстановлением хлоридов и синтеза лигатур Mg-Sc и Al-Mg-Sc магниетермическим восстановлением хлоридов и оксидов. С использованием этих лигатур получены высокопрочные алюминиевые сплавы, по микроструктурным и прочностным характеристикам адекватные промышленным сплавам.

Технологическая схема промышленного производства диспрозия высокой чистоты включает следующие переделы [21]: высокотемпературное фторирование исходного сырья в потоке HF, конденсацию сплава кальция и магния с РЗМ, вакуумные дистилляции при низкой и высокой температурах.

Способ очистки от углерода мишметалла (сплава церия, лантана, неодима и других РЗМ) [22] основан на плавке мишметалла с оксидами титана или циркония в атмосфере аргона с образованием TiC или ZrC, которые удаляют как шлак. Количество титана (его можно вводить в шихту и в виде металлической губки) рассчитывают исходя из удвоенной массы углерода, содержащегося в очищаемом мишметалле, а циркония – в 3–30 раз больше. Плавку ведут при температуре, на 50...300 °С превышающей температуру плавления мишметалла. В результате содержание углерода в сплаве снижается с ~0,65 до 0,05...0,11%.

Комплексные методы рафинирования. Комплексное рафинирование РЗМ предусматривает предварительное проведение гидротермических операций очистки их соединений. Так, Институтом химии КНЦ РАН разработана и внедрена комплексная технология получения высокочистого скандия [23], включающая следующие стадии: очистку исходного сырья экстракционным методом, синтез высокочистых галогенидов скандия при взаимодействии его оксида с галогенидами аммония, получение металлического скандия металлотермическим восстановлением его галогенидов, электрорафинирование в высокотемпературных электролитах с получением высокочистого кристаллического скандия. В качестве промежуточных продуктов возможно получение высокочистых соединений скандия. Достигнут уровень чистоты металлического скандия 99,998%.

В работе [24] предложена технология экстракционной очистки Sc₂O₃ в системе Sc(NO₃)₃–HNO₃–H₂O–ТБФ. Технология позволяет снизить содержание примесей в 500–1000 раз по отношению к исходному 99%-му Sc₂O₃, причем двухкаскадная ком-

поновка технологической схемы обеспечивает очистку целевого компонента от примесей как хуже, так и лучше экстрагирующихся относительно скандия, в том числе от циркония, титана, ванадия, иттрия и РЗМ иттриевой группы.

Двухстадийный экстракционный процесс получения особо чистого Sc₂O₃ из промышленного оксида (~99%-го Sc₂O₃) описан в работе [25]. На первом этапе исходный продукт растворяют в 6 М растворе HClO₄ и отделяют скандий от циркония селективной экстракцией 100%-м ТБФ при отношении фаз О:В = 1:1. Из экстракта скандий реэкстрагируют 1 М раствором HCl (три ступени, противоток, О:В = 1:1) и осаждают скандий H₂C₂O₄ с последующей прокалкой оксалата скандия при 750...800 °С. На втором этапе полученный полупродукт растворяют в 5,8 М растворе HCl и очищают скандий от других сопутствующих примесей (Ca, Al, Mn, Ti, РЗМ и др.) экстракцией с использованием 40 об.% раствора ди(1-метилгептил)метил-фосфата марки Р350 в керосине. Режим второй стадии экстракции: три ступени, противоток, отношение фаз О:В = 1,9:1. Насыщенную по скандию органическую фазу (10 г/л Sc) промывают разбавленной HCl и количественно реэкстрагируют скандий 1 М раствором HCl (три ступени, О:В = 2:1). Из реэкстрагента осаждают оксалат скандия и прокачивают по процедуре, аналогичной описанной выше для первой стадии. Общее извлечение скандия на переделе ~93%, в том числе на первой стадии – 99% и на второй – 98%. Конечный продукт содержит ~99,995% Sc₂O₃, концентрация контролируемых примесей в нем составляет (млн⁻¹): Al 3, Ca 10, Si 9, Cu 2, Fe 5, Ti 3, Zr 5, Mn 0,5, Eu, Y и Yb ~ 1.

Процесс отделения скандия (III) от сопутствующих примесей РЗМ, циркония (IV), тория (IV), железа (III) с использованием сорбционно-хроматографических методов изучен в Институте физической химии РАН [26]. Установлено, что отделение примесей РЗМ происходит с коэффициентом очистки 1,5·10³. Хуже отделяются примеси циркония (IV) и тория (IV) (с коэффициентами очистки 8,6 и 2,1 соответственно). Подобраны сорбенты (анионит ВП-1АП, силикагель АСКМ, винилпиридиновый катионит ВПК) и оптимальные условия для отделения Sc (III) от примесных ионов Zr (IV), Th (IV), Fe (III). Показано, что при осаждении Sc (III) в виде оксалата происходит дополнительная очистка от Zr (IV), Th (IV), Fe (III). Использование сорбционно-хроматографических методов для очистки Sc (III) от сопутствующих примесей позволяет получить препарат Sc (III) с чистотой 99,99%.

Сернокислотная технология очистки от примесей скандиевого концентрата (70...90% Sc₂O₃) и различных оксидов скандия: черного (95...98% Sc₂O₃), некондиционного (99% Sc₂O₃) и кондиционного марки ОС-99,0, рассмотрена в работе [27]. Из исходных продуктов с извлечением 88...92% был получен Sc₂O₃ марки ОС-99,9.

Ионообменная технология очистки РЗМ с использованием сильноосновных анионообменных смол марок Dowex была изучена в Университете

им. Марии Кюри-Склодовской (Польша) [28, 29]. В работе [28] были применены смолы Dowex 1×2, Dowex 1×4 и Dowex 1×8 (размер 0,15...0,30 мм) для очистки растворов, содержащих иттербий (III), гольмий (III) и эрбий (III). Процесс очистки основан на образовании комплексов этих металлов типа 1:1 с гидроэтилендиаминтетрауксусной кислотой при pH 4,0 и 7,5. Селективность извлечения данных комплексов анионообменными смолами марок Dowex уменьшается по ряду: гольмий (III) > эрбий (III) >> иттербий (III). Поэтому в оптимальных условиях содержание примесей оксидов гольмия и эрбия в очищенном Yb₂O₃ после сорбции составляет < 0,05%. По сравнению с другими альтернативными способами (восстановление иттербия (III) до иттербия (II) металлическим кальцием при повышенных температурах в атмосфере аргона, восстановление амальгамами щелочных металлов в ацетатных растворах или электрохимическое восстановление в кислых средах) описанный процесс отличается достаточной простотой и может найти практическое применение в гидрометаллургии РЗМ.

В работе [29] смолы Dowex были применены для рафинирования лантана (III) от примесей неодима (III) и празеодима (III). Процесс основан на образовании иминодиацетатных комплексов РЗМ (III) типа 1:2. Сорбционная эффективность марок Dowex при pH 5,07...6,0 уменьшается по ряду:

Dy > Ho > Gd > Eu > Y > Sm > Tm > Nd > Pr > La.

Наилучшие результаты были получены при сорбционной очистке смолами Dowex 1×4 и Dowex 2×8. Так, в оптимальном режиме содержание Nd₂O₃ в La₂O₃ снизилось с 7,5...8,6 до < 0,005%, а Pr₆O₁₁ – соответственно с 7,81...8,42 до < 0,01%. Выполненные исследования связаны с проблемой получения особо чистого La₂O₃, применяемого в производстве катализаторов, оптических стекол и других видов изделий.

РЗМ или их смеси могут быть использованы для рафинирования тугоплавких металлов и сплавов [30]. В процессе плавки тугоплавкого металла в расплав вводят РЗМ в количестве, достаточном для образования с примесями рафинируемого металла отдельной фазы (так называемое интерметаллидное рафинирование).

РАДИОАКТИВНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Рафинирование стружки урана от кислорода в процессе электронно-лучевой плавки было исследовано в работе [31]. Термодинамические расчеты показали, что кислород удаляется из урана в результате испарения UO₂. Остаточное содержание кислорода по данным химического и металлографического анализов составляет до 1·10⁻³ мас.% при начальном содержании 1,2%. Результаты механических испытаний выплавленных слитков урана показали возможность их обработки давлением.

В работе [32] показано, что вакуумно-ультразвуковая обработка расплавленного урана способствует удалению из него примесей, улучшает структуру и повышает физико-механические свойства.

Путем экспериментальной проверки математической модели эффективности зонной плавки урана в зависимости от длины расплавленной зоны и числа проходов в работе [33] показано, что общая концентрация примесей может быть снижена с 1189 до 402 мг/кг. Процесс эффективен для очистки урана от вольфрама, никеля, углерода и менее эффективен для очистки от алюминия и молибдена.

Очистка металлического урана методом электро-транспорта в твердом состоянии в ультравысоком вакууме рассмотрена в работе [34]. Для исследований использовали прямоугольные (4×4×150 мм) слитки урана чистотой 99,975%. Для удаления поверхностного оксидного слоя слитки травили в азотной кислоте. Далее слитки в вакууме 7·10⁻⁹ Па прогревали постоянным током при температуре 230 °С в течение 48 ч. При подъеме температуры до 300 °С наблюдали выделение водорода в течение нескольких суток. При температуре 980 °С (концы слитка) и 1124 °С (середина) летучие примеси (Mn, Zn) испарялись, магнитные (Fe, Ni) – переносились электротранспортом к аноду, туда же направлялись и другие (Mg, Al, Cr) – за счет диффузии. В результате остаточное электросопротивление слитка поднялось до 17 (исходное 9). Содержание примесей в исходном слитке/катодном конце/середине составило, млн⁻¹: Fe 40,3/1,4/1,3; Ni 9,5/0,72/5,9; Cu 2,6/0/0; Al 10,3/9,6/1,6; Zn 4,0/0/0; Mn 7,1/0/0; Cr 6,1/2,7/0,46. Полученный слиток превосходил по чистоте слитки, подвергнутые зонной плавке.

Для извлечения америция из отработанного ядерного топлива и его очистки от плутония и урана в работе [35] использовали электролиз в расплавленных хлористых солях с жидкими электродами из кадмия или висмута. Выход америция составил 99,5%. После сепарации америция жидкий катод возвращали на электролиз.

В работе [36] разработана технология и методы контроля технеция марки Tc-99 высокой радиохимической чистоты. Высокая чистота технеция достигнута за счет двухступенчатой катионообменной схемы получения технециевой кислоты из пертехнетата калия с последующей нейтрализацией НТСО₄ аммиаком и перекристаллизацией на заключительной стадии соли пертехнетата аммония. Исследованы процессы термического разложения NH₄TcO₄ до диоксида технеция в инертной и восстановительной атмосферах и последующего восстановления TcO₂ до металла аргоноводородной смесью. Полученная опытно-промышленная партия порошка металлического технеция удовлетворяла требованиям, предъявляемым к мишенным препаратам для трансмутации технеция в стабильный рутений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Г.А. Колобов. *Металлургия редких металлов. Часть 7. Вторичные легкие редкие металлы*: Учебн. пособие. Запорожье: ЗГИА, 2009, 23 с.
2. W. Chen. Vacuum distillation refining of crude lithium. 1. Thermodynamics on separation impurities from lithium // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2001, v. 11, N 6, p. 937-941.

3. W. Chen. Vacuum distillation refining of crude lithium // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2002, v. 12, N 1, p. 152-155.
4. Пат. 2139363 Рос. Федерация: МПК⁶ С 22 В 26/12. Способ рафинирования лития и установка для его осуществления / Е.П. Муратов, В.П. Шевкунов, Н.И. Шипунов и др. №98106193/02; заявл. 25.03.1998; опубл. 10.10.1999. Бюл. №28.
5. Пат. 2187569 Рос. Федерация: МПК⁶ С 22 В 26/12. Способ рафинирования лития и установка для его осуществления / А.Б. Александров, Ю.В. Забелин, В.Б. Иванов и др. №2000127582/02; заявл. 02.11.2000; опубл. 20.08.2002.
6. Пат. 2236476 Рос. Федерация: МПК⁷ С 22 В 26/12. Способ рафинирования лития и установка для его осуществления / Ю.В. Забелин, В.Б. Иванов, В.И. Лучинин и др. №2002135490; заявл. 26.12.2002; опубл. 20.09.2004.
7. Э.П. Локшин. Получение высокочистых редких щелочных металлов // *Цветные металлы*. 2000, №10, с. 39-43.
8. И.М. Неклюдов. Новые бериллиевые материалы высокой чистоты // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Материаловедение и новые материалы»*. 2005, в. 1, с. 330-333.
9. А.И. Михайличенко. *Редкоземельные металлы*. М.: «Металлургия», 1987, 232 с.
10. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко. Вакуум в металлургии особо чистых металлов // *Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра*: Материалы Международной научно-техн. конф. (г. Киев, 8–9 окт. 2002 г.). К.: ИВЦ «Видавництво «Політехніка», 2002, с. 73-78.
11. С.Д. Лавриненко. Получение скандия высокой степени чистоты // *Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов*: Матер. 7-й конф. стран СНГ. Белгород, 1997, с. 148-150.
12. W. Cheng, Z. Li, D. Chen, et al. // *Chin. J. Rare Metals*. 2011, v. 35, N 5, p. 781-785.
13. Н.Б. Кольчугина. Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов. Ч. II. Дистилляционная перекристаллизация // *Перспективные материалы*. 2011, №5, с. 12-18.
14. X. Sano, T. Fudzisava, T. Yamauti // *Kinzoku Metals and Technol.* 1999, v. 69, N 10, p. 44-49.
15. Г.А. Колобов, С.И. Давыдов, К.А. Печерица. *Рафинирование цветных металлов*. Запорожье: «Просвіта», 2012, 160 с.
16. D. Fort, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneider. Solid state electrotransport purification of dysprosium // *J. Alloys and Compounds*. 1995, v. 226, p. 190-196.
17. И.Р. Елизарова, О.В. Макарова. Электрографинирование редких металлов с получением их порошков // *Редкие металлы и порошковая металлургия*. М.: «Альтекс», 2001, с. 18.
18. В.П. Маслов, Е.Г. Поляков, Л.П. Полякова, П.Т. Стангрит. Электролитическое нанесение покрытий и электрографинирование редких металлов в солевых расплавах // *Цветные металлы*. 2000, №10, с. 66-70.
19. F. Issiki // *Kinzoku Metals and Technol.*, 1995, v. 65, N 5, p. 80-81.
20. С.В. Александровский, В.М. Сизяков, Д.В. Куценко и др. Металлотермические методы получения скандия повышенной чистоты и его лигатур. *Руда и металл*. 2004, 162 с.
21. B. Lei, B. Lin // *Rare Metals and Cem. Carbides*. 2001, N 4, p. 18-20.
22. Pat. 5972074 USA: МПК⁶ С 22 В 59/00. Method for reducing impurities in misch metal and alloys / H. Sunida, Y. Komatsu, M. Hidaka. №08/889519; заявл. 08.07.1997; опубл. 26.10.1999.
23. Ю.И. Балабанов, А.Ф. Гуцол, А.И. Кононов и др. Комплексная технология получения высокочистого кристаллического скандия // *10-я конф. по химии высокочистых веществ*: Тезисы докладов. Н. Новгород, 1995, с. 5-6.
24. А.А. Листопадов, Г.П. Никитина, Л.Б. Шпунт и др. Экстракционное рафинирование скандия // *Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе*: Тезисы докладов Междунар. конф. Красноярск, 1995, с. 127.
25. P. Zhang, S. You, L. Zhang, et al. A solvent extraction process for the preparation of ultrahigh purity scandium oxide // *Hydrometallurgy*. 1997, v. 47, N 1, p. 47-56.
26. В.М. Гелис, Э.А. Чувелева, Л.А. Фирсова и др. Очистка скандия (III) от сопутствующих примесей хроматографическими методами // *ЖПХ*. 1998, т. 71, №11, с. 1787-1791.
27. Ю.П. Кудрявский. Технология получения товарного оксида скандия из скандиевых концентратов // *Цветная металлургия*. 1998, №1, с. 30-36.
28. H. Hubicka, D. Drobek. Anion-exchange method for separation of ytterbium from holmium and erbium // *Hydrometallurgy*. 1997, v. 47, N 1, p. 127-136.
29. H. Hubicka, D. Drobek. Studies on separation of iminodiacetate complexes of lanthanum (III) from neodymium (III) and praseodymium (III) on anion-exchangers // *Hydrometallurgy*. 1998, v. 50, N 1, p. 51-60.
30. Пат. 2168554 Рос. Федерация: МПК⁷ С 22 В 9/10, 34/00. Способ рафинирования тугоплавких металлов и сплавов / В.Т. Готовчиков, Б.Н. Колбасов, А.В. Косиков и др. №99113554/02; заявл. 22.06.1999; опубл. 10.06.2001.
31. А.А. Юрьев, В.Н. Скобарев. Исследование процесса рафинирования стружки урана в электронно-лучевых печах // *Электрометаллургия*. 1999, №11, с. 16-19.
32. Н.П. Курин, А.С. Буйновский, И.Д. Брус, Г.Г. Андреев. Применение высокоэнергетических акустических полей ультразвуковой частоты в процессах рафинирования металлургического урана // *Цветные металлы*. 2005, №5-6, с. 75-78.
33. J. Shi, Ch. Luo, X. Zhang, et al. // *Rare Metal mater and Eng.* 2013, v. 42, N 4, p. 833-836.
34. T. Honma, E. Yamamoto, H. Ohruni, et al. Purification of uranium metal using the solid state electrotransport method under ultrahigh vacuum // *Jap. J. Appl. Phys.* 1998, pt. 1, v. 37, N 6a, p. 3604-3609.

35. *Electrorefining of americium*: заявка 1122325
ЕПВ: МПК⁷ С 22 В 60/02, G 21 С 19/48, Euratom
2920 Luxembourg / С. Pernel, L. Koch, Т. Koyama.
№00101954.6; заявл. 01.02.2000; опубл. 08.08.2001.

36. П.П. Чиненов, С.И. Ровный, В.В. Ершов и др.
Разработка технологии получения металлического
технеция в качестве мишенного вещества для
трансмутации // *Вопросы материаловедения*. 1997,
№3, с. 41-56.

Статья поступила в редакцию 09.02.2015 г.

РАФІНУВАННЯ ЛЕГКИХ РІДКИХ, РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ І РАДІОАКТИВНИХ МЕТАЛІВ

Г.А. Колобов, А.В. Карпенко

Огляд технологій одержання високочистих легких рідких, рідкоземельних, радіоактивних металів і їх з'єднань: електролітичним рафінуванням, вакуумною дистиляцією, електронно-променевою й зонною плавками, спрямованою кристалізацією, електропереносом, екстракцією, іонним обміном.

REFINING OF LIGHT RARE, RARE EARTH AND RADIOACTIVE METALS

G.A. Kolobov, A.V. Karpenko

Overview of technologies for the production of high-purity lightrare, rareearth, radioactive metals and their compounds: electrolytic refining, vacuum distillation, electron-beam and zone melting, directed crystallization, electrotransfer, extraction, ion exchange.