

5. Mohamed Sakr Fadl, John Karadelis CFD Simulation for Wind Comfort and Safety in Urban Area: A Case Study of Coventry University Central Campus / Sakr Fadl Mohamed, John Karadelis // International Journal of Architecture, Engineering and Construction. – 2013. – Vol 2, № 2. – P. 131–143.
6. Shih T. A new k-ε eddy viscosity model for high Reynolds number turbulent flows / T. Shih, W.W. Liou, A. Shabbir // Computers and Fluids. – 1995. – № 24(3). – P. 227–238.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Зберовським О.В.  
Надійшла до редакції 03.11.2014*

УДК 543:546.633

© Ю.Ф. Коровин

## **БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЯДЕРНО-ЧИСТОГО ЦИРКОНИЯ**

В работе рассматриваются вопросы решения экологических проблем с полной утилизацией отходов в производстве ядерно-чистого циркония.

В роботі розглядаються питання вирішення екологічних проблем з повною утилізацією відходів у виробництві ядерно-чистого цирконію.

The paper deals with issues connected with environmental problem settlement and complete waste disposal during manufacturing of nuclear-grade zirconium.

Постановлением Совмина СССР в 1971 г. Приднепровскому химическому заводу было поручено организовать производство ядерно-чистого циркония. В связи с этим, руководством Минсредмаша принимается решение о создании в стране второй промышленной базы производства ядерно-чистого циркония мощностью 4000 тонн в год. Выбор нашего предприятия был обусловлен близостью Самотканского месторождения руд (г. Вольногорск), содержащих циркон, не менее важным было наличие на предприятии строительной организации, осваивающей ежегодно до 24 млн. руб. строительно-монтажных работ и квалифицированных кадров на самом заводе.

Встал вопрос выбора технологии. К этому времени была известна хлоридная технология получения циркония методом Кролля и действующая – электролизная на Чепецком механическом заводе в г. Глазове. Недостатком первой технологии является применение высокотоксичного хлора, наличие его отходов, сложность отделения циркония от гафния. Получение циркония в виде губки и ее переработка осложняет технологию.

Метод электролиза связан с получением металла в виде порошка. Начало процесса – перекристаллизация не обеспечивает необходимую степень очистки циркония от гафния, низкое извлечение металлов из сырья. Кроме того, образование при электролизе фреонов и наличие сбросных хлоридных растворов при отмывке порошка от электролита требует решения их утилизации и захоронения.



Рис. 1. Начало строительства одного из самого крупного в мире производства ядерно-чистого циркония

В связи с этим, возникла идея применить опыт технологии урана: экстракционный процесс и восстановительную плавку фторида металла с получение сразу слитков циркония и гафния. При определенных условиях термодинамика это позволяет. Однако, за неимением данных для проектирования, было принято решение строить завод по электролизной технологии. Тем не менее, всё возрастающие в мире требования к экологически-чистым производствам, что особенно касалось города Днепродзержинска, заставляло искать другие варианты.

Поэтому, одновременно, при начатом строительстве электролизной технологии, развернулся большой комплекс научно-исследовательских работ по созданию безотходной экстракционной кальций термической технологии, успешные результаты которых привели к изменению ранее принятого решения.

Основная масса циркония сосредоточена в собственно циркониевых минералах, наиболее распространены циркон, баддолит, эвдиалит. Два первых освоены промышленностью

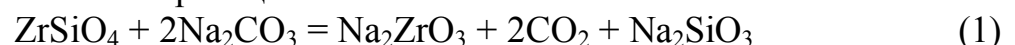
Циркон представляет собой ортосиликат циркония  $ZrSiO_4$  (67.2 %  $ZrO_2$ , 32.8 %  $SiO_2$ ). Это наиболее распространенный минерал циркония, обычно содержит гафний (от 0.5 до 4 %), а также оксиды железа и соединения кальция

Разрушение силиката циркония требует «жестких» химических воздействий. Способы разложения циркона следующие:

1. Сплавление с едким натром или содой
2. Спекание с известью или мелом
3. Сплавление с фторсиликатом калия
4. Хлорирование
5. Восстановительная плавка с углем, образованием карбида циркония и последующим хлорированием.

Был выбран первый способ.

Операция основана на реакции:



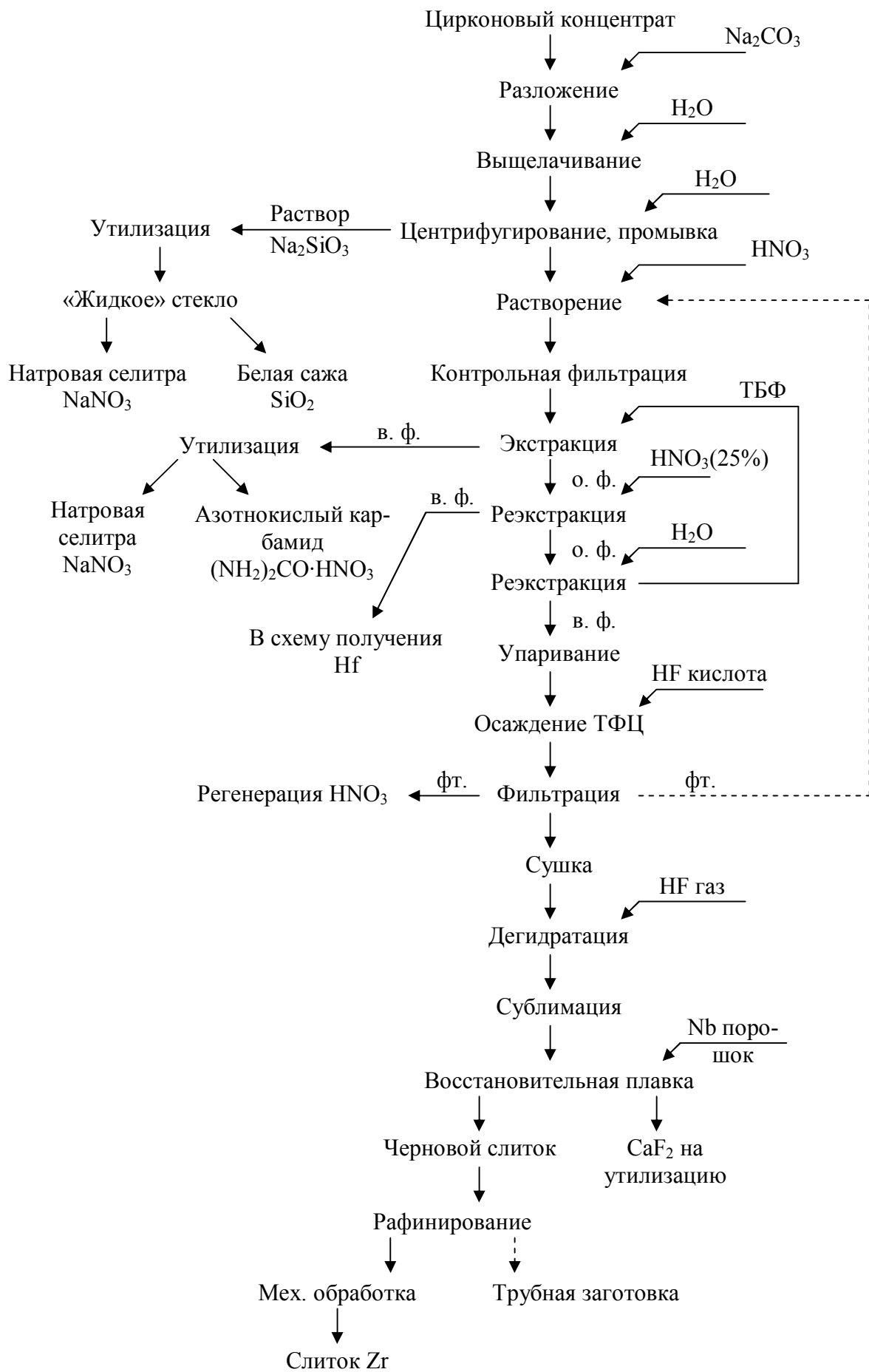


Рис. 2. Экстракционная кальцийтермическая схема ядерно-чистого циркония

Её назначение – перевод циркония в кислоторастворимую форму – цирконат натрия. Вскрытие циркона с содой протекает только при высокой температуре (1100°C). Процесс можно проводить в барабанных печах непрерывного действия, либо прямым электрическим нагревом электродами погруженными в расплав соды с непрерывной подачей шихты циркона и соды и непрерывном сливе расплава в воду. Печь футеруют огнеупорными блоками из бакора. Бакор – смесь бадделеита и корунда. Примеси титана реагируют в процессе спекания с содой с образованием титаната натрия. Окислы железа и алюминия находятся в виде феррита  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и алюмината  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . При водной обработке расплава в раствор переходит основная масса кремния в виде силиката, алюминат натрия переходит в раствор, железо образует  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, в осадке цирконит натрия, окислы железа, титанат натрия.

Фильтрация полученной пульпы крайне затруднительна, поэтому для этой цели были применены специально разработанные отстойные центрифуги.

После центрифугирования и отмывки цирконат натрия растворяют азотной кислотой.

Операция основана на реакции:



В этом случае открывается возможность использовать наиболее эффективный метод очистки циркония от гафния экстракционным разделением, а также утилизировать ценный продукт – нитрат натрия и нитрат аммония из передела экстракций.

Современным эффективным методом разделения циркония и гафния является избирательная экстракция органическими растворителями, обычно для этой цели применяют трибутилфосфат.

В процессе экстракции протекает реакция:



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 * 2\text{ТБФ}]_{\text{орг.}}}{[\text{ZrO}]^{2+}_{\text{водн.}} [\text{H}^+]^2_{\text{водн.}} [\text{NO}_3^-]^4_{\text{водн.}} [\text{ТБФ}]^2_{\text{водн.}}} \quad (4)$$

Отношение

$$\frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 * 2\text{ТБФ}]_{\text{орг.}}}{[\text{ZrO}^{2+}]_{\text{водн.}}} = D_{\text{циркония}} \quad (5)$$

где  $D$  – коэффициент распределения

$$\text{Отсюда } D_{\text{циркония}} = K [\text{H}^+]^2_{\text{водн.}} * [\text{NO}_3^-]^4_{\text{водн.}} [\text{ТБФ}]^2_{\text{орг.}}$$

Из последнего уравнения следует, что экстракции способствует увеличение кислотности, концентрации нитрат-ионов и концентрации ТБФ.

Так как ТБФ имеет высокую плотность и вязкость, его обычно разбавляют керосином.

На рисунке 3 показана схема непрерывного экстракционного разделения циркония и гафния. Прямоугольником обозначена одна ступень смешивания – разделения фаз,  $n$  – число ступеней.

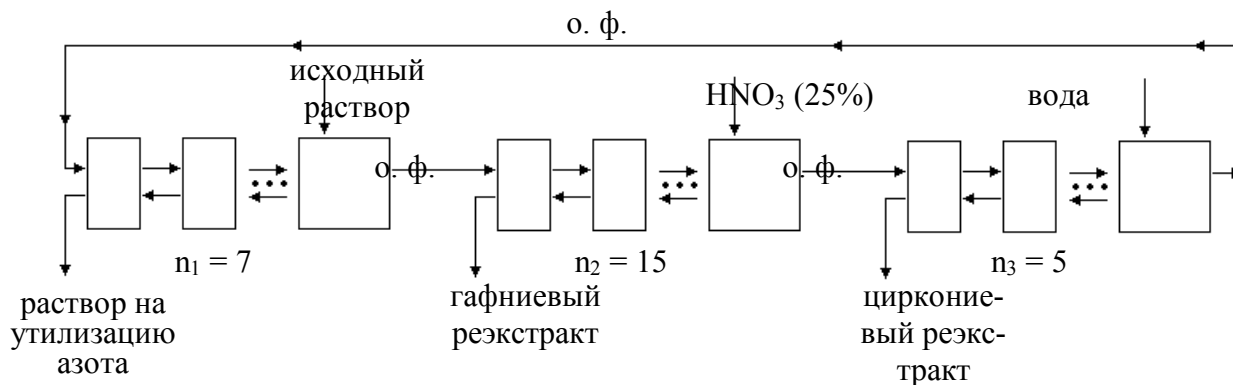


Рис. 3. Схема непрерывного экстракционного разделения циркония и гафния  
Питающий раствор содержит примерно 7–8 М  $\text{HNO}_3$ , 70–90<sup>г</sup>/<sub>л</sub> Zr, 1,5–2,0<sup>г</sup>/<sub>л</sub> HF.

Экстракция проводится 40 %-ным ТБФ в керосине. В органическую фазу переходит сумма цирконий-гафний. Органическая фаза противотокотом проходит все 27 ступеней и возвращается в голову процесса. Из нее сначала вымывают 25 %-ной  $\text{HNO}_3$ , гафний, затем водой реэкстрагируют цирконий. Гафниевый реэкстракт, содержащий цирконий направляют на отдельный экстракционный каскад, где проводят финишную очистку от циркония. Маточник, содержащий азотно-кислые соли, направляют на утилизацию в виде натриевой селитры ( $\text{NaNO}_3$ ). Каскад центробежных экстракторов для очистки циркония от примесей и отделения от гафния приведен на рис. 4.

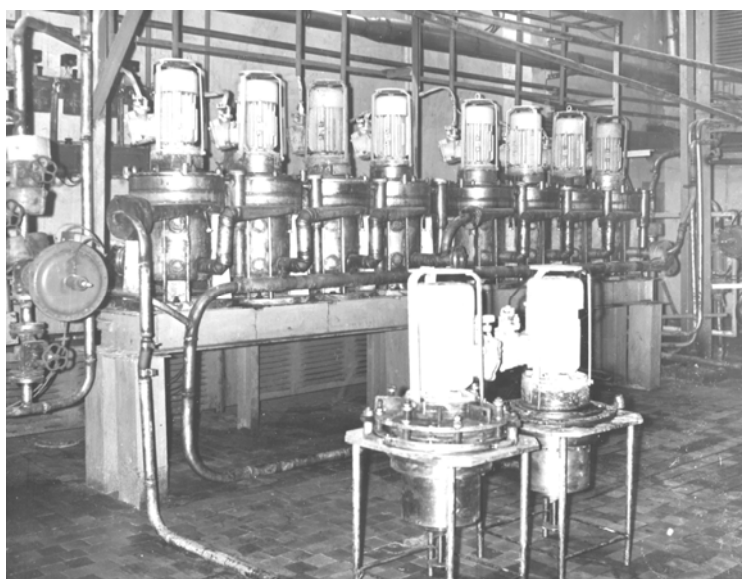


Рис. 4. Каскад центробежных экстракторов для очистки циркония от примесей и отделения от гафния

Хотя аналогом фторидной технологии получения циркония могла служить технология урана, она значительно сложнее в связи с трудностью вскрытия циркона, образованием полимерных соединений циркония в азотнокислых растворах, осложняющих экстракцию, повышенных требований по содержанию в металле азота и кислорода.

Проблема экстракционной очистки циркония от вульгарных примесей и гафния была успешно решена с применением центробежных экстракторов ЦЭТ Научно-исследовательского и конструкторского института монтажной технологии (г Москва).

Впервые, примененные нами центробежные экстракторы (рис. 5), стали самым эффективным оборудованием в экстракционных процессах. В настоящее время они внедрены в Казахстане в технологии урана. Принципиальным вопросом, при их применении явилась возможность работать с небольшими объемами органической фазы. Применение традиционных экстракторов ящичного типа, требовало соблюдения правил пожарной безопасности с организацией мгновенного слива органической фазы с керосином в специально оборудованные емкости большого объема.

Кроме того в этом оборудовании исключается накопление радия за счет уменьшения времени контакта водной и органической фаз и образование застойных зон, в которых накапливались продукты гидролиза экстрагента.

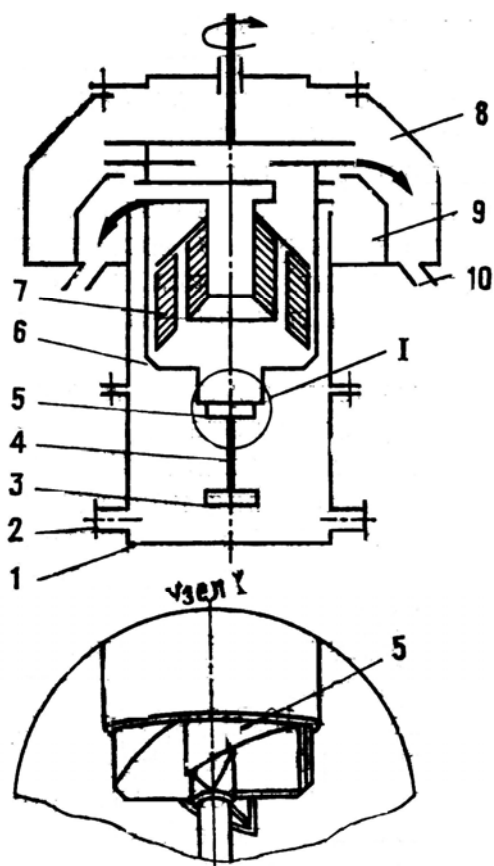


Рис. 5. Центробежный экстрактор ЦЭТ: 1 – смесительная камера; 2 – подводящие патрубки; 3 – лопастная мешалка; 4 – вал; 5 – лопастное транспортирующее устройство; 6 – ротор; 7 – тпрелки; 8, 9 - приемные карманы; 10 – патрубки для отвода фаз.

После экстракционного передела реэкстракт циркония ( $80\text{--}100\text{ г/л}$ ) упаривают до  $(150\text{--}200)\text{ г/л}$  и осаждают плавиковой кислотой тетрафторид циркония

$$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{HNO}_3 \quad (6)$$

Затем, для удаления воды (кислорода) проводят сушку тетрафторида в аппарате кипящего слоя, где удаляется 1,5 моля воды, для дальнейшего удаления кристаллогидратной воды проводят обработку материала в токе фтористого водорода при  $600\text{--}650^\circ\text{C}$ :



В связи с «жесткими» требованиями в металлическом цирконии по кислороду), проводят сублимационную очистку тетрафторида, используя его способность сублимироваться при  $800\text{--}850^\circ\text{C}$ , в ретортах, где проводят процесс сублимации, создают вакуум ( $10^{-1}\text{--}10^{-2}$ ). Таким образом, получают ядерночистый тетрафторид циркония. Для получения металлического циркония используют его способность восстанавливаться при воздействии металлического кальция:



Поскольку к качеству циркония предъявляется очень высокие требования по содержанию газовых примесей, необходим высококачественный кальций, реакцию восстановления ведут в атмосфере аргона в индукционных печах (рис. б) с медными водоохлаждающими тиглями, куда зашихтовывают порошок тетрафторида и стружку кальция. Проводят нагрев шихты до  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ , далее реакция идет самопроизвольно с большим выделением тепла до  $2000\text{--}2400^\circ\text{C}$ , в результате получают слиток циркония легко отделяемый от шлака. Слиток подвергают дополнительному рафинированию, фторид кальция утилизируют.

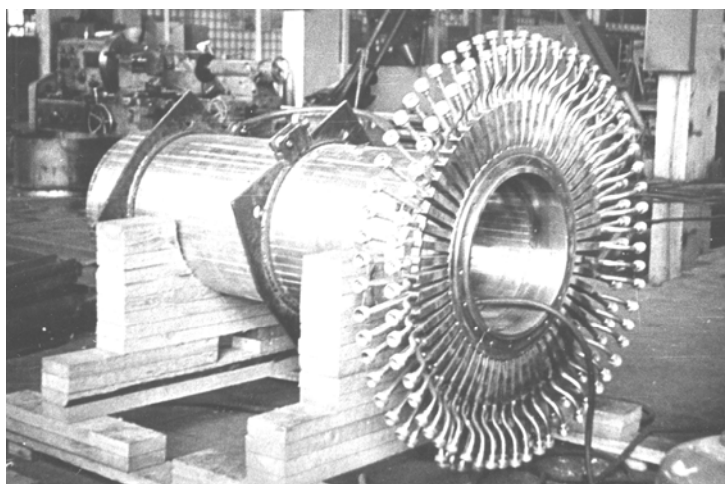


Рис. 6. «Сердце» вакуумной индукционной печи из медных водоохлаждаемых профилей разделённых друг от друга напылением оксида алюминия на поверхности контакта

Это устройство заключено в герметичный металлический корпус цилиндрической формы, что позволяет создавать в нём вакуум и удалять аргоном остатки воздуха из шихты тетрафторида циркония и стружки кальция. Индукционный нагрев разделён на три секции, позволяющие формировать температурное

поле в шихте. С помощью химического либо электрического запальника инициировать реакцию восстановительной плавки начиная с верхней зоны во избежание выброса продуктов реакции. Из условий техники безопасности, печи установлены отдельно в специальные боксы откуда ведётся дистанционно управление процессом восстановительной плавки.

Созданные впервые Московским электровакуумным заводом, вакуумные индукционные печи такого масштаба, с объемом реакционной зоны, открывали возможность в стерильных условиях, получения в промышленном масштабе многих редких металлов высокой степени чистоты и разнообразных сплавов на основе циркония и гафния. Авторы его создания удостоены Государственной Премии СССР.

При проведении первых восстановительных плавок (рис. 7) сразу же было обращено внимание на идеальное распределение в сплаве легирующей добавки ниобия, что имеет большое значение при изготовлении ТВЭЛов.



Рис. 7. Первая плавка в индукционной вакуумной печи с холодным тиглем

На снимке, в нижней части, на медном водоохлаждаемом поддоне находится слиток циркония диаметром: 650 мм. На нём виден столб застывшего фторида кальция.

В связи с тем, что после восстановительной плавки в металлическом слитке оставалось небольшое количество шлака (фторида кальция), возникла необходимость его удаления. Для этого был применен метод электронно-лучевого рафинирования с одновременным удалением летучих примесей. Эту проблему успешно решили специалисты из Института электросварки им. Е. О. Патона АН УССР (Тихоновский А.Л, Тур А.А. Трегуб Н.П.), создав первую в Украине промышленную печь такого масштаба (рис. 8).

Поскольку конечной целью получения циркония является изготовление труб для ТВЭЛОВ, была поставлена задача оснастить ЭЛУ установкой центробежного литья с получением трубных заготовок Она стала решаться приобретением немецкой ЭЛУ на которой начата отработка этой технологии.



На протяжении всего времени создания технологии циркония придирчиво изучались физические и радиационные свойства полученного металла и его сплавов. Длительные споры о содержании в нём кислорода были решены положительно дополнительным отжигом при прокатке труб.

Сложность создания новой экстракционной кальцийтермической технологии заключалась, прежде всего, в необходимости конструирования и изготовления нового нестандартного оборудования практически на всех переделах.

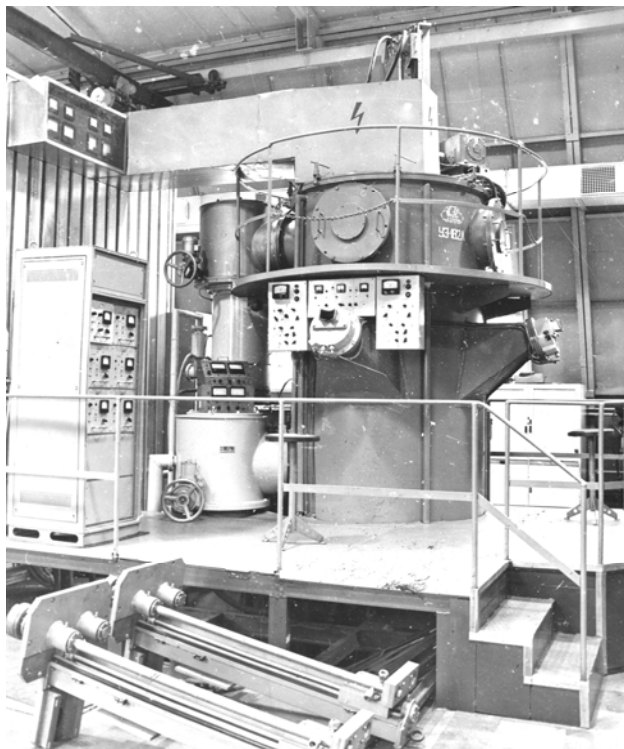


Рис. 8. Первая в Украине электронно-лучевая печь УЭ 182 Л, созданная в Институте электросварки им. Е. О. Патона

Принципиальное отличие от технологий получения металлического циркония – методом Кролля и электролиза в том что, кальций термический процесс позволяет получать сразу компактный слиток циркония, добавлять в шихту другие компоненты и синтезируя всевозможные лигатуры, утилизировать практически все отходы технологии и химические реагенты.

Промежуточные продукты технологии, тетрафторид, оксиды, оксинитраты сами могут представлять интерес для различных технологий.

Разработанная и внедренная на ПО «ПХЗ» экстракционная технология разделения циркония и гафния позволила вовлечь в переработку отходы, обогащенные гафнием, кристаллизационные схемы деления циркония и гафния, действующие на Чепецком механическом заводе, и тем самым устранить один из существенных недостатков электролизной технологии.

Работы по созданию технологии циркония и гафния, удостоились Государственных премий СССР и Украины.

Ниже приведена характеристика полученного циркония металлического ядерночистого

Внешний вид:	слитки обработанные
Размер:	
диаметр	220–250 мм
длина	1200–1300 мм
масса, не более	500 кг
массовая доля циркония не менее	99.7 %
массовая доля примесей, в %, не более:	

Cu – 0,005	Be – 0,0005	Li – 0,0002	Al – 0,005	O – 0,14	Cl – 0,003
Cd – 0,00003	Ca – 0,01	Cr – 0,005	Ni – 0,01	C – 0,02	K – 0,004
Hf – 0,01	Mn – 0,002	Mo – 0,005	B – 0,00005	N – 0,006	
Ti – 0,07	Pb – 0,005	Si – 0,01	Fe – 0,05	F – 0,003	

Создание новой технологии всегда связано с возможностью дальнейшего её совершенствования: превращение печи с холодным тиглем в реактор со сливом расплава циркония, освоение сублиматора типа «Приток» с получением тетрафторида циркония высокой степени чистоты по примесям, в том числе для волоконной оптики, переход на промышленный выпуск трубных циркониевых заготовок. Не закончен поиск технологии получения более дешевого металлического кальция.

К концу 80-х годов, так называемое экспериментальное производство вышло на мощность 120 т циркония в год, начало строиться промышленное производство модулями по 1000 т в год. Ежегодная потребность АЭС Украины в ядерночистом цирконии 300 тонн.

Проведенными исследованиями была доказана возможность его применения для изготовления как канальных труб, так и ТВЭЛов ядерных сборок.

#### Список литературы

1. Зеликман А. Н., Меерсон Г, А. Металлургия редких металлов (учебное пособие для вузов). М. «Металлургия», 1973, 603 с.
2. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.
3. Каталог продукції виробничого об'єднання «Придніпровський хімічний завод». – Дніпропетровськ: Січ, 1994. 167 с.
4. Валяева О. В., Коровін Ю. Ф., Погорелов Ю. М., Коровін В. Ю., Шестак Ю. Г., Баркова В. В., Скрипко М. М. Вивчення закономірностей отримання азотнокислого карбаміду з азотнокислих розчинів цирконієвого виробництва. Міжнародний научний симпозиум Неделя еколога-2010 тезиси докладов 12-15 октября 2010 г., Днепродзержинский государственный технический университет 154 – 157 С.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Зберовським О.В.  
Надійшла до редакції 28.04.2014*