

УДК 661.883

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТАДИИ СУММАРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ЦИРКОНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Владимиров С.Н., Воронина В.Э., Тарчигина Н.Ф.

*ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет» (Московский Политех), Москва,
e-mail: snvl@mail.ru*

Потребность в более чистом цирконии по содержанию гафния определила необходимость проведения исследований, направленных на повышение коэффициента очистки циркония от гафния в процессе дробной перекристаллизации фторцирконата калия. Представляемая работа посвящена исследованию закономерности поведения циркония и гафния в системе «азотная кислота – нитраты циркония (гафния) – раствор трибутилфосфата (ТБФ) в экстракционном разбавителе» и установлению оптимальных параметров в одновременной экстракции Zr и Hf из азотнокислых сред. Были проведены исследования по определению зависимости эффективного извлечения циркония и гафния от концентрации азотной кислоты в исходном растворе; изучению распределения циркония и гафния в зависимости от начальной концентрации металлов в азотнокислом растворе, а также определению необходимого количества ступеней суммарной экстракции. Результаты показывают, что заданное содержание гафния достигается на восьмой ступени, полное извлечение циркония и гафния из отходов и полупродуктов циркониевого производства зависит от концентрации азотной кислоты. Таким образом, установлено, что на стадии суммарной экстракции идет практически полностью очистка от примесей, сокращается сброс цирконий-гафний содержащих отходов, что существенно улучшает экологическую обстановку.

Ключевые слова: циркон, гафний, примеси, степень чистоты, экстракционное извлечение, перекристаллизация

STUDY OF THE PARAMETERS OF THE STAGE OF THE TOTAL EXTRACTION OF EXTRACTION AND SEPARATION OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM FROM WASTE OF ZIRCONIUM PRODUCTION

Vladimirov S.N., Voronina V.E., Tarchigina N.F.

Moscow Polytechnic University, Moscow, e-mail: snvl@mail.ru

The need for a purer zirconium in the content of hafnium determined the need for research aimed at increasing the coefficient of purification of zirconium from hafnium in the process of fractional recrystallization of potassium fluorozirconate. The presented work is devoted to the study of the regularities of the behavior of zirconium and hafnium in the system of nitric acid-nitrates of zirconium (hafnium) – a solution of tributyl phosphate (TBP) in the extraction diluent and the establishment of optimal parameters in the simultaneous extraction of Zr and Hf from nitric acid media. Studies were carried out to determine the dependence of the effective recovery of zirconium and hafnium on the concentration of nitric acid in the initial solution; study of the distribution of zirconium and hafnium as a function of the initial concentration of metals in a nitric acid solution, as well as the determination of the required number of stages of total extraction. The results show that the specified hafnium content is reached at the 8th stage, the complete recovery of zirconium and hafnium from the waste and semi-products of zirconium production depends on the concentration of nitric acid. Thus, it is established that at the stage of total extraction, the purification from impurities is almost complete, the discharge of zirconium-hafnium containing waste is reduced, which significantly improves the ecological situation.

Keywords: zircon, hafnium, impurities, purity degree, extraction, recrystallization

В технологии получения циркония существует одна из сложных проблем химии – отделение циркония от его постоянного спутника гафния, являющегося его химическим аналогом. Несмотря на то, что оба эти элемента близки по химическим и кристаллографическим свойствам, они обладают в то же время и противоположными, поэтому разделение их просто необходимо [1].

Исходным сырьем для получения циркония является циркон или бадделит, содержащий 1,5÷2,0% гафния по отношению к цирконю. Разделение циркония и гафния ведется методом дробной перекристаллизации из растворов их гексафторкалиевых солей.

Цирконий, очищенный от примеси гафния, обладает тугоплавкостью, коррозионной стойкостью и хорошими механическими свойствами. Это делает его ценным материалом для применения в атомной промышленности, а его сплавы – в химическом машиностроении, турбостроении, медицине, в производстве сверхпроводников, электромагнитов. Диоксид циркония и его минералы вводят в состав эмалей, огнеупоров и стекол [2, 3].

Требования к качеству металлического циркония в современных условиях повысились. Содержание гафния в циркониевых сплавах не должно превышать 0,01% мас. Применение существующего метода

разделения для достижения таких низких содержаний гафния в цирконии приводит к увеличению количества стадий перекристаллизации, которые сопровождаются дополнительными потерями циркония и затратами энергоресурсов. Кроме того, существенным недостатком кремнефторидной схемы является сброс в отходы значительных количеств Zr и Hf.

Для выпуска циркония высокой степени чистоты необходимо снижать содержание гафния в нем. Решить эту задачу можно двумя путями. Один из них – это внедрение новой технологии, второй, требующий меньших затрат средств и времени – усовершенствование существующей, обеспечивающее повышение степени очистки циркония от гафния на стадии получения фторцирконата калия (ФЦК) [4, 5].

Необходимая степень чистоты данного металла обеспечивается процессами высокотемпературного кремнефторидного вскрытия циркониевого концентрата, водного выщелачивания и перекристаллизационного разделения гексафторцирконата и гексафторгафната калия [6].

Цель исследования

Для экстракционного извлечения и разделения циркония и гафния из отходов циркониевого производства с целью получения особо чистых соединений, необходимо исследовать закономерности поведения циркония и гафния в ранее установленной системе азотная кислота – нитраты циркония (гафния) – раствор трибутилфосфата (ТБФ) в экстракционном разбавителе и установить оптимальные параметры одновременной экстракции Zr и Hf из азотнокислых сред [7].

Материалы и методы исследования

Для достижения поставленной цели необходимым явилось определение параметров стадии суммарной экстракции, где происходит очистка циркония и гафния от примесей, для чего были поставлены задачи: по исследованию зависимости эффективного извлечения циркония и гафния от концентрации азотной кислоты в исходном растворе; изучению распределения циркония и гафния в зависимости от начальной концентрации металлов в азотнокислом растворе, а также определению необходимого количества ступеней суммарной экстракции.

В качестве исходного раствора для проведения экспериментов по исследованию зависимости эффективного извлечения циркония и гафния от концентрации азотной кислоты в исходном растворе использовали маточные растворы после перекристаллизации, переменного состава. Исследование

осуществлялось в статических условиях, при постоянной температуре. Концентрация азотной кислоты в исходном растворе изменялась от 250 до 550 г/дм³. Экстракцию проводили перемешивая в течение 15 минут добавленный в исходный раствор ТБФ, предварительно насыщенный азотной кислотой. Исследование распределения циркония и гафния в зависимости от начальных концентраций металлов в азотнокислом растворе проводилось аналогично первому опыту, варьируя при этом содержанием металлов в исходном растворе. Для испытания по определению числа ступеней совместной экстракции использовали опытно-промышленную установку, состоящую из 10 центробежных экстракторов. Для изучения вопроса по очистке циркония (гафния) от примесей, таких как Fe, Ti, Si, K, Na, Ca, пробы растворов исследовались с применением классических методов количественного анализа и атомно-эмиссионного метода спектрального анализа.

Результаты исследования и их обсуждение

Из результатов экспериментов по исследованию зависимости эффективного извлечения циркония и гафния в органическую фазу от концентрации азотной кислоты в исходном растворе видно, что при повышении кислотности раствора с 250 г/дм³ до 550 г/дм³ коэффициент распределения циркония возрастает с 1,5 до 23, а гафния – с 0,7 до 7, при этом коэффициент разделения убывает с 15 до 3. Экстракция циркония трибутилфосфатом осуществляется уже при концентрации 250–270 г/дм³ HNO₃. Гафний начинает количественно экстрагироваться при концентрации нитрат-иона более 350 г/дм³ HNO₃ (рис. 1). Полученные данные отражают результаты исследований, проведенных в аналогичных работах [7, 8].

Результаты изучения распределения Zr и Hf между органической и водной фазами при одновременной экстракции в зависимости от концентрации данных металлов в исходном азотнокислом растворе показывают, что при содержании HNO₃ в исходном растворе ~ 350 г/дм³ увеличение начальной концентрации циркония в растворе вызывает подавление экстракции гафния, несмотря на то, что при варьировании содержания гафния в исходном азотнокислом растворе от 4,5 г/дм³ до 22 г/дм³ увеличение содержания в органической фазе идет достаточно медленно и составляет ~ 2 г/дм³ (рис. 2). При концентрации HNO₃ в исходном растворе ~ 390 г/дм³ уменьшение коэффициента распределения наблюдается для начальных концентраций циркония выше 35 г/дм³,

а гафния при содержании в исходном растворе выше 3 г/дм³, при этом большая часть металлов переходит в органическую фазу.

Результаты испытаний по определению числа ступеней совместной экстракции представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Таблица 1
Распределение циркония и гафния по ступеням каскада суммарной экстракции

Номер ступени	Содержание Zr, г/дм ³		Содержание Hf, г/дм ³	
	Водная фаза	Орг. фаза	Водная фаза	Орг. фаза
1	16	19	1,5	1,5
2	12	23	1	2
3	8	27	0,6	2,4
4	5	30	0,4	2,6
5	2,5	32,5	0,2	2,8
6	1,5	33,5	0,1	2,9
7	0,5	34,5	0,09	2,91
8	0,5	34,5	0,04	2,96
9	0,5	34,5	0,04	2,96
10	0,5	34,5	0,04	2,96

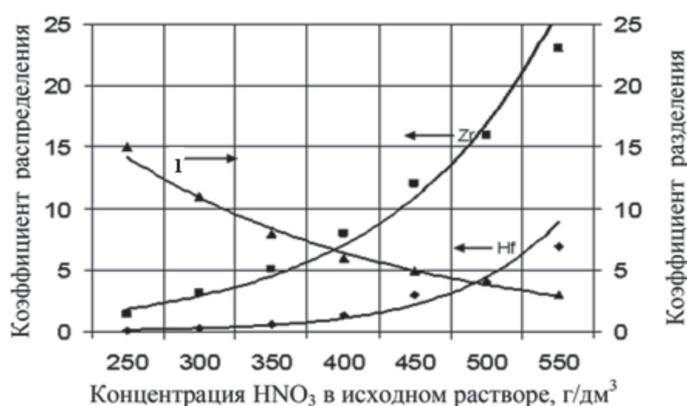


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения; 1 – зависимость коэффициента распределения от кислотности исходного раствора



Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения от состава исходного раствора: 1, 2 – Hf; 3, 4 – Zr; 1, 3 – HNO₃ ~ 350 г/дм³; 2, 4 – HNO₃ ~ 390 г/дм³

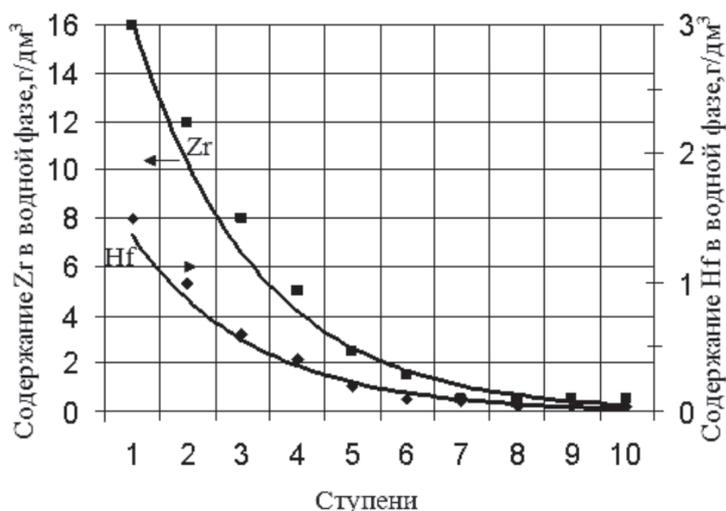


Рис. 3. Распределение Zr и Hf в водной фазе по ступеням суммарного каскада

Таблица 2

Состав водной фазы после суммарной экстракции

Содержание в растворе, г/дм³								
Zr	Hf	HNO ₃	Fe	Ti	Si	K	Na	Ca
0,42–0,50	0,037–0,040	395–406	0,55–0,64	0,18–0,23	0,043–0,048	2,5–2,9	0,21–0,27	0,063–0,068

Из рис. 3 и табл. 1 видно, что экстракция циркония прекращается уже на седьмой стадии каскада, при этом содержание в водной фазе его снижается до 0,5 г/дм³. Однако содержание гафния на седьмой ступени составляет 0,09 г/дм³, что не соответствует требованию реэкстракта. Заданное содержание гафния в водной фазе достигается на восьмой ступени, что составляет 0,04 г/дм³. При увеличении количества ступеней до 9, 10 концентрация металлов в реэкстракте остается неизменной.

Результаты исследований по очистке в процессе экстракции циркония и гафния от примесей Fe, Ti, Si, K, Na, Ca приведены в табл. 2.

Эффективность кристаллизационного разделения циркония и гафния определяется реальным, практическим значением коэффициента сокристаллизации (коэффициента распределения) примеси $D_{пр}$ и определяется по формуле Горштейна:

$$D_{пр} = \frac{(1-\alpha)^{\lambda_{равн.}} - 1}{\alpha} (1-\alpha), \quad (*)$$

где $\lambda_{равн.}$ – равновесный коэффициент сокристаллизации, α – степень кристаллизации ФЦК.

В связи с тем, что величина $\lambda_{равн.}$ значительно изменяется с температурой, величину $D_{пр}$ определяют из выражения (*), принимая значение $\lambda_{равн.} = 0,46$. Уравнение для коэффициента разделения циркония будет иметь вид

$$K_p = \frac{a_{исх}}{C_{исх}} : \frac{a_2}{C_2} = \frac{1-\alpha}{D_{пр}} + \alpha,$$

где $C_{исх}$ – концентрация основного вещества в исходном растворе, C_2 – концентрация основного вещества в кристаллах, $a_{исх}$ и a_2 – концентрация примеси в исходном растворе и кристаллах. На практике степень разделения циркония и гафния будет несколько ниже расчётных значений в зависимости от количества оставляемого в реакторе маточного раствора и степени обогащения его гафнием. Для нахождения коэффициентов сокристаллизации D и коэффициентов разделения K_p были проведены опыты по трем кристаллизациям технического ФЦК на воде при трех различных температурах. В табл. 3 представлены экспериментальные (э) и расчетные (р) коэффициенты α , K_p и D при кристаллизации ФЦК при различных температурах.

Таблица 3

Параметры кристаллизации ФЦК при различных температурах

$T_{\text{охл}}$	$\alpha(\text{э})$	$\alpha(\text{р})$	Откл. %	$D(\text{э})$	$D(\text{р})$	Откл. %	$K_p(\text{э})$	$K_p(\text{р})$	Откл. %
30	0,81	0,83	2,7	0,31	0,27	14,2	1,42	1,46	3,0
50	0,63	0,62	0,9	0,35	0,34	2,1	1,70	1,73	2,0
70	0,21	0,23	10,0	0,44	0,43	2,3	2,00	2,02	0,7

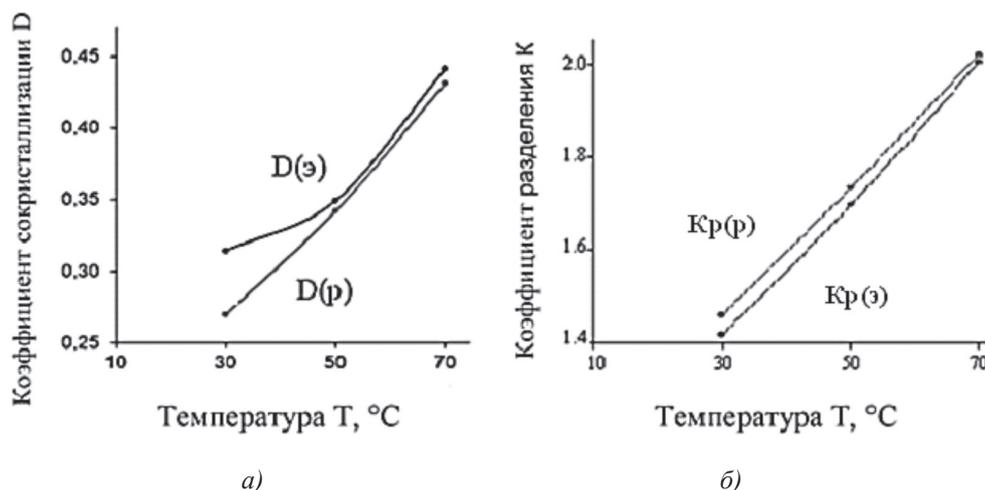


Рис. 4. Зависимости D и K_p от температуры

Опытом по кристаллизации ФЦК при различных температурах показано, что в соответствии с теорией уменьшение степени кристаллизации соли ведет к увеличению коэффициента сокристаллизации примеси D (рис. 4, а) и коэффициента разделения K_p (рис. 4, б).

Опытные значения $D(\text{э})$ рассчитывались на основе данных химического анализа на относительное содержание гафния в растворе и в кристаллах, расчетное же значение $D(\text{р})$ получали по формуле Горштейна.

Выводы

Таким образом, проведенная серия исследований показала, что полное извлечение циркония и гафния из отходов и полупродуктов циркониевого производства зависит от концентрации азотной кислоты. Так, повышение кислотности в исходном растворе сопровождается ростом коэффициентов распределения Zr и в значительно меньшей степени Hf . Однако при кислотности более 390 г/дм^3 коэффициент разделения их уменьшается.

Из исследований распределения металлов в растворе видно, что извлечение Zr и Hf также зависит от их содержания и кислотности в исходном растворе. Чем ниже концентрация азотной кислоты и выше кон-

центрация циркония, тем больше идет подавление экстракции гафния. Тем самым было установлено, что оптимальная концентрация азотной кислоты в исходном растворе должна соответствовать в пределах $390\text{--}395 \text{ г/дм}^3$, а концентрация Zr $30\text{--}35 \text{ г/дм}^3$ и Hf $2,5\text{--}3 \text{ г/дм}^3$. Изучение распределения циркония и гафния ранее с установленным соотношением ($O:B = 1:1$) и их концентрацией по ступеням суммарного каскада показало, что экстракция циркония прекращается уже на седьмой стадии каскада, при этом содержание в водной фазе его снижается до $0,5 \text{ г/дм}^3$. Однако содержание гафния на седьмой ступени составляет $0,09 \text{ г/дм}^3$, что не соответствует требованию реэкстракта. Заданное содержание гафния в водной фазе достигается на восьмой ступени, и содержание его составляет $0,04 \text{ г/дм}^3$. Поэтому экстракцию следует проводить в восемь ступеней. Также при помощи отбора проб и аналитического контроля было установлено, что на стадии суммарной экстракции идет практически полностью очистка от примесей, сокращается сброс цирконий-гафний содержащих отходов, что существенно улучшает экологическую обстановку. Использование вторичных ресурсов уменьшит загрузку исходного сырья, обеспечит экономию энергоресурсов и материалов. Близость значений коэффи-

циентов сокристаллизации указывает на то, что процесс кристаллизации идет по закону Дернера – Хоскинса, который может быть заложен в основу расчета математической модели перекристаллизационного каскада.

Список литературы

1. Дробот Д.В. Избранные главы ХиТРЕ. Химия и технология циркония и гафния: учебное пособие / Д.В. Дробот, Е.И. Лысакова, А.М. Резник. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013. – 88 с.
2. Пилипенко Н.Н. Получение циркония ядерной чистоты / Н.Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2008. – № 2. – С. 66–72.
3. Тарчигина Н.Ф., Владимиров С.Н. Исследование оптимальных параметров обезжиривания и травления сверхпроводящих материалов // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. – 2017. – № 4 (17). – С. 30–38. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/vladimirov-tarchigina> (дата обращения: 12.03.2018).
4. Цирконий и гафний России: современное состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы / Л.З. Быховский [и др.] // Минеральное сырье, серия геолого-экономическая. – М.: ВИМС, 2007. – № 23. – 127 с.
5. Пат. 2521561 Российская Федерация, МПК C01G 25/00. Способ экстракционного разделения циркония и гафния / Зильберман Б.Я., Лихачева О.Г., Москаленко О.П., Свиридов А.М. заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод» (RU). Заявка: 2012124631/05, 14.06.2012; опубл. 20 27.06.2014 Бюл. № 18.
6. Мировой рынок циркония [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cmmarket.ru/markets/zrworld.htm> (дата обращения: 12.03.2018).
7. Джо Ту Вин. Состояние циркония в органической фазе экстракционной системы Zr – HNO₃ – ТБФ – октан при прямом и обратном массопереносе: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2007. – 18 с.
8. Копарулин И.Г. Разработка и внедрение малоотходной технологии получения высокочистых соединений гафния: Исследование, разработка и построение системы электронной доставки документов в библиотеке: дис. ... канд. техн. наук. – Глазов, 2007. – 144 с.