

На правах рукописи



Панфилов Антон Владимирович

Научное обоснование параметров промышленной технологии разделения хлоридов циркония и гафния методом экстрактивной ректификации в расплаве хлоралюмината калия

Специальность 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2026 г.

Работа выполнена в акционерном обществе «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»)

Научный руководитель: **Утробин Дмитрий Владимирович**,
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Дьяченко Александр Николаевич**,
доктор технических наук, профессор, заведующий
кафедрой химии и технологии редких элементов
имени К.А. Большакова Российского
технологического университета – МИРЭА

Филатов Евгений Сергеевич,
доктор химических наук, главный научный
сотрудник лаборатории расплавленных солей
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения Российской
академии наук (ФГБУН ИВТЭ УрО РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии
наук» (ФГБУН ИХ ДВО РАН)

Защита состоится «02» июня 2026 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 99.1.056.03 в АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» по адресу: 123095, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «ВНИИНМ» и на сайте <https://vniinm.tvel.ru/>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2026 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять по адресу: 123095, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 99.1.056.03
кандидат технических наук

И.Г. Лесина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

По состоянию на декабрь 2025 г. в мире эксплуатируются 403 энергетических водоохлаждаемых ядерных реактора на тепловых нейтронах, ядерное топливо (ЯТ) которых состоит из делящегося материала, размещенного в герметичной оболочке тепловыделяющего элемента (ТВЭЛ).

С 50-х годов XX века по настоящее время наилучшим конструкционным материалом для оболочек ТВЭЛ ЯТ являются сплавы на основе циркония, в связи с комплексом исключительных свойств этого металла: малое сечение захвата тепловых нейтронов (0,18 барн), высокая коррозионная стойкость в воде и водяном паре, механическая прочность и пластичность.

Специфика применения материалов в активной зоне ядерных реакторов накладывает жесткие ограничения по содержанию примесей с высоким сечением захвата тепловых нейтронов, к которым относится гафний (105 барн), в связи с чем, его содержание в циркониевых реакторных сплавах нормировано на уровне 100–500 ppm. Однако в природе Hf сопутствует Zr, его содержание в циркониевых рудах составляет ~2,0–2,5 мас. % к цирконию. Из-за близости атомных и ионных радиусов элементов их химические и кристаллохимические свойства близки, в связи с чем очистка от Hf является достаточно сложной задачей.

Для обеспечения цирконием атомной энергетики СССР, в 60-х годах XX века его производство было создано на Чепецком механическом заводе (АО ЧМЗ, г. Глазов). Очистка от Hf была реализована дробной перекристаллизацией гексафторцирконата и гексафторгафната калия с последующим получением электролитического циркониевого порошка (ПЦЭ) с содержанием Hf 300–350 ppm (при мировых стандартах не более 100 ppm).

Одновременно с этим, за рубежом развивалась альтернативная технология – получение циркониевой губки магнетермическим восстановлением тетрахлорида циркония. Очистка от Hf осуществляется методом жидкостной экстракции (США, Китай, Индия) или экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ (Франция).

В начале 2000-х годов показано, что оболочки ТВЭЛ из сплавов на основе циркониевой губки, по сравнению с аналогичными сплавами на основе ПЦЭ, имеют более высокие эксплуатационные свойства в условиях аварии с потерей теплоносителя (ЛОСА). Иностранные потребители отказались от использования оболочек ТВЭЛ из сплавов на основе ПЦЭ. Для изготовления комплектующих ЯТ для АЭС «Темелин», «Дукованы» (Чехия), «Ловииса» (Финляндия), «Козлодуй» (Болгария), «Пакш» (Венгрия), «Аккую» (Турция), «Тяньвань» (КНР), «Куданкулам» (Индия), «Руппур» (Бангладеш), «Эль-Дабаа» (Египет) потребовалось закупать губку у иностранных производителей (Франция, США, КНР).

Таким образом, создание собственного производства циркониевой губки оказалось необходимым для удержания и расширения зарубежного рынка ЯТ, что подтверждает актуальность проблемы, рассмотренной в данной работе.

В соответствии с приказом Минатома РФ №57 от 28.01.1999 в АО ЧМЗ начато создание производства циркониевой губки.

На основании технико-экономического анализа для очистки от гафния выбрана технология экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на то, что процесс экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$ реализован в промышленном масштабе на заводе Cezus во Франции, литературные данные о нем крайне ограничены и недостаточны для создания промышленного производства.

Свойства систем $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$ и $HfCl_4-AlCl_3-KCl$ изучены недостаточно. В частности, имеющиеся данные по равновесию «твердое-жидкость» и «жидкость-пар» не согласуются друг с другом.

Имеются данные о влиянии мольного соотношения $AlCl_3/KCl$ в расплаве $ZrCl_4-HfCl_4-AlCl_3-KCl$ на эффективность процесса экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, однако методы его контроля в литературе не описаны.

Цель работы

Определение параметров технологического режима процесса разделения тетрахлоридов циркония и гафния методом экстрактивной ректификации в расплаве

$\text{AlCl}_3\text{--KCl}$, обеспечивающих получение тетраоксида циркония с содержанием $\text{Hf/Zr} < 100$ ppm для нужд атомной промышленности РФ.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи

- проведен анализ публикаций по процессу экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 и выявление данных, недостающих для разработки промышленной установки экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 ;

- определены параметры процесса абсорбции паров ZrCl_4 расплавом $\text{KCl--AlCl}_3\text{--ZrCl}_4$ в дефлегматоре ректификационной колонны, разработаны условия его работы;

- определены параметры процесса десорбции ZrCl_4 из расплава $\text{KCl--AlCl}_3\text{--ZrCl}_4$ и условия регенерации расплава KCl--AlCl_3 после колонны экстрактивной ректификации;

- разработан и экспериментально проверен способ контроля состава расплава $\text{KCl--AlCl}_3\text{--ZrCl}_4\text{--HfCl}_4$ установки экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 АО ЧМЗ.

Научная новизна

- впервые установлена зависимость равновесной концентрации ZrCl_4 в расплаве $\text{KCl--AlCl}_3\text{--ZrCl}_4$ от температуры в диапазоне температур 597,7–698,2 К и давлений 119,7–124,8 кПа, что позволило рассчитать материальные потоки и определить параметры технологического режима работы дефлегматора ректификационной колонны;

- определена зависимость остаточной концентрации ZrCl_4 в расплаве $\text{KCl--AlCl}_3\text{--ZrCl}_4$ после десорбции от удельного расхода десорбента при температуре 437–453 °С, что позволило определить параметры технологического режима работы десорбционной колонны;

- впервые установлено влияние мольного отношения AlCl_3/KCl в расплаве $\text{KCl--AlCl}_3\text{--ZrCl}_4$ на остаточную концентрацию ZrCl_4 после десорбции, что позволило установить требования к соотношению AlCl_3/KCl в расплаве;

- впервые выявлена корреляция между содержанием Zr и фазовым составом кристаллизованных расплавов $\text{KCl--AlCl}_3\text{--ZrCl}_4\text{--HfCl}_4$, что позволило разработать

способ контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ и обосновать его использование при эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ.

Практическая значимость работы

На основании полученных данных совместно со специалистами АО ЧМЗ и АО «СвердНИИхиммаш»:

- определены материальные потоки и технологические режимы установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, разработан технический проект установки А.39.301.00.000;

- спроектирован дефлегматор колонны экстрактивной ректификации А.04.137.000 и колонна десорбции А.04.134.000;

- определены и введены в технологию в АО ЧМЗ (ТИ140.25000.00332) параметры процессов абсорбции паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в дефлегматоре ректификационной колонны и десорбции $ZrCl_4$ в колонне десорбции;

- разработан и внедрен в технологию АО ЧМЗ (План №19-407/72 от 15.11.2023) способ контроля соотношения $AlCl_3/KCl$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$.

Результаты работы внедрены в производство циркониевой губки АО ЧМЗ, получен акт внедрения.

Методология и методы исследования

Исследования процессов абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ потоком аргона проводились на созданной в АО ЧМЗ опытной установке.

Для исследования проб расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ использовался комплекс современных физико-химических методов: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МАЭС с ИСП), рентгеновская дифрактометрия, восстановительное плавление.

Положения, выносимые на защиту

1. Параметры процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и требования к дефлегматору колонны экстрактивной ректификации.

2. Условия устойчивой работы дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

3. Параметры процесса десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ после экстрактивной ректификации.

4. Способ контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ.

Личный вклад автора заключается в постановке задач, выборе научных подходов и методов их решения, разработке программ исследования, интерпретации и обобщении результатов экспериментов, формулировании выводов.

Лично автором выполнены: статистическая обработка результатов экспериментов; расчеты параметров процессов абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$; анализ результатов определения состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ комплексом физико-химических методов. Автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментов на опытной установке АО ЧМЗ.

Разработка исходных требований к дефлегматору ректификационной колонны и десорбционной колонне выполнена совместно со специалистами АО «СвердНИИхиммаш» и АО ЧМЗ.

Разработка способа контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ выполнена совместно со специалистами АО ЧМЗ и ФГБОУ ВО УрФУ.

Подготовка публикаций выполнялась при участии соавторов.

Степень достоверности

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением поверенных средств измерения, современного аналитического оборудования и аттестованных методик анализа, объемом полученных данных и результатами их статистического обработки.

Вывод о достоверности результатов подтверждается получением на созданной в АО ЧМЗ установке тетрахлорида циркония с содержанием $Hf/Zr < 100$ ppm, из которого получено более 700 т циркониевой губки для ядерного применения, соответствующей российским и международным требованиям.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены на девяти международных и российских конференциях и семинарах: научном семинаре АО «ВНИИНМ» по цирконию и его сплавам памяти А.В. Никулиной (27.10.2022, г. Москва); VI Международной (XIX Региональной) научной конференции «Техногенные системы и экологический риск» (20-21.04.2023, г. Обнинск); молодежной научно-практической конференции «Материалы и технологии в атомной энергетике» (22-23.06.2022, г. Москва); X Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации.» (15-19.05.2023, г. Екатеринбург); XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (17-21.09.2023, г. Екатеринбург); научно-технической конференции «МАЯТ-2023» (22-23.11.2023, г. Москва); VII Международной (XX Региональной) научной конференции «Техногенные системы и экологический риск» (18-19.04.2024, г. Обнинск); III Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (25-29.06.2024, пос. Эльбрус); Четвертой Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике ЭРАЭ-2025» (22-27.06.2025, пос. Эльбрус).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 5 публикаций в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ и приравненных к ним изданиях, индексируемых в международных базах данных.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, словаря терминов, списка литературы, включающего 137 наименований, приложения. Работа изложена на 150 страницах, содержит 37 рисунков, 28 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, определены цели и задачи диссертационной работы, сформулирована научная новизна и практическая значимость результатов работы, представлены основные положения,

выносимые на защиту, указан личный вклад автора.

В первой главе представлен анализ литературных данных по технологиям получения циркония для ядерного применения. Показано, что оптимальным методом очистки циркония от гафния является экстрактивная ректификация их тетрахлоридов в расплаве $KCl-AlCl_3$.

Проведен анализ данных о процессе экстрактивной ректификации в целом и экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, в частности. Представлены данные о свойствах системы $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ и компонентов, ее образующих. Показана недостаточность и противоречивость литературных данных о фазовых равновесиях в системах $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$, $HfCl_4-AlCl_3-KCl$ и $ZrCl_4-HfCl_4-AlCl_3-KCl$.

Сделан вывод, что регенерация разделяющего агента (т.е. отделение высококипящего компонента) – один из ключевых вопросов процесса экстрактивной ректификации, при этом в литературе практически отсутствует информация о процессе удаления $ZrCl_4$ из расплава $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$.

Отмечено, что в литературе не описаны вопросы конструирования, расчета и эксплуатации дефлегматора колонны экстрактивной ректификации для процессов, в которых разделяемые вещества не образуют жидкой фазы (как $ZrCl_4$ и $HfCl_4$).

Глава завершается выводами, которые обосновывают актуальность работы и определяют задачи, требующие решения для достижения поставленной цели.

Во второй главе приведено описание опытной установки и методик проведения экспериментов по исследованию процессов абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и десорбции $ZrCl_4$ из указанного расплава. Представлены расчетные обоснования конструкции и параметров работы колонных аппаратов, примененных на опытной установке:

- с 28 тарелками колпачкового типа;
- с 4 тарелками ситчатого типа;
- с 6 тарелками колпачкового типа с уровнем расплава на тарелке 190 мм.

Подробно описаны методики отбора, подготовки и исследования проб расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ комплексом физико-химических методов: МАЭС с ИСП, рентгеновской дифрактометрии, восстановительного плавления.

Представлено описание лабораторной установки и методики исследования расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ разработанным способом определения остаточного содержания Zr в расплаве после отгонки летучих компонентов потоком инертного газа.

В третьей главе представлены результаты изучения процессов абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и десорбции $ZrCl_4$ из указанного расплава на опытной установке.

Абсорбция паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$.

Представлены параметры и результаты четырех серий экспериментов по абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ на колонных аппаратах трех конструкций. Эксперименты проводились в широком диапазоне расходов пара $ZrCl_4$ и расплава для изучения абсорбции как в режиме избытка пара по отношению к жидкости, так и в условии его дефицита. Во всех экспериментах на тарелках колонных аппаратов скорость пара $ZrCl_4$ в отверстиях колпачков (или полотна ситчатой тарелки) составляла от $(1,2 \pm 0,3)$ до $(3,8 \pm 0,3)$ м/с, что соответствует струйному режиму барботажа, отвечающему эффективному массообмену.

Установлено, что тип колонного аппарата не оказывает значимого влияния на зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после абсорбции от температуры (рисунок 1).

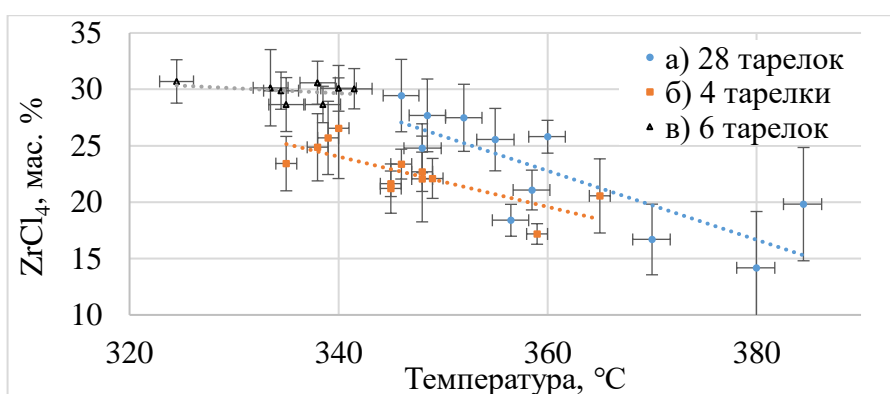


Рисунок 1 - Зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после абсорбции от температуры для колонного аппарата: а) с 28 тарелками колпачкового типа; б) с 4 тарелками ситчатого типа; в) с 6 тарелками колпачкового типа

Проведен анализ влияния давления на концентрацию $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ после абсорбции в диапазоне давлений от $(119,7 \pm 1,8)$ до

($124,8 \pm 0,3$) кПа. Ожидаемого, в соответствии с законом Генри, увеличения растворимости $ZrCl_4$ при увеличении давления обнаружить не удалось (рисунок 2), что, вероятно, связано с узким диапазоном исследованных давлений.

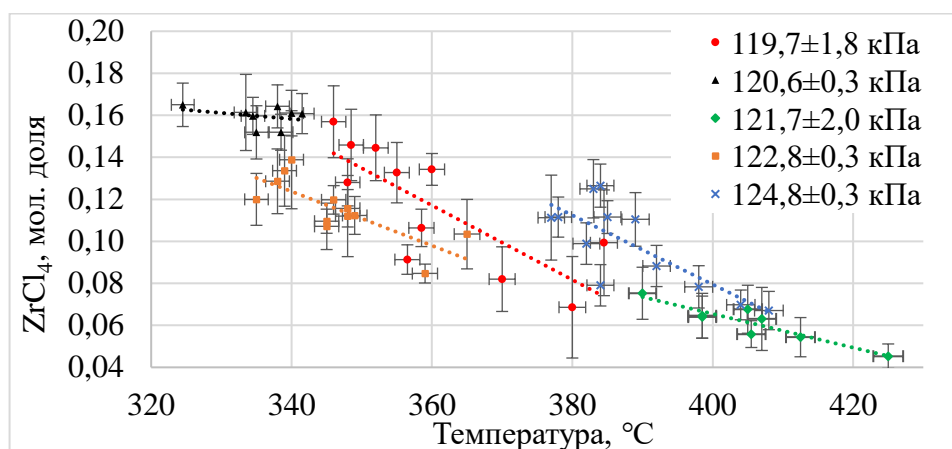


Рисунок 2 – Зависимость мольной доли $ZrCl_4$ в расплаве после абсорбции от температуры при различных давлениях

Определена зависимость равновесной мольной доли $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от температуры в координатах « $\ln x - 1/T$ » в диапазоне температур 597,7–698,2 К (324,5–425,0 °С) и давлений 119,7–124,8 кПа (рисунок 3).

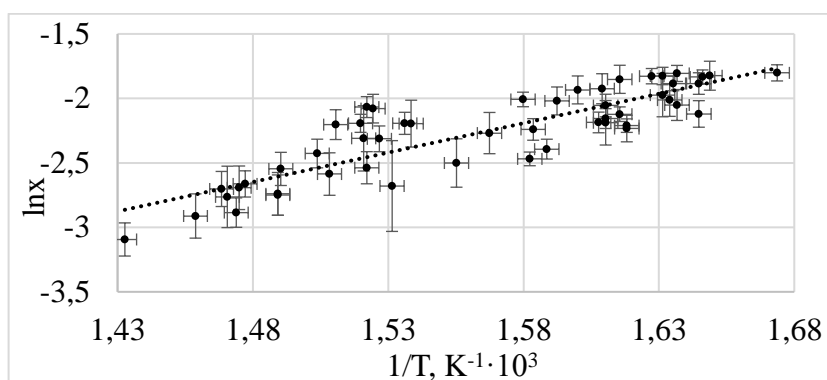


Рисунок 3 – Зависимость логарифма мольной доли $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от обратной температуры при давлении 117,9–125,1 кПа

Зависимость $\ln x$ от $1/T$ в указанном диапазоне параметров аппроксимируется уравнением:

$$\ln x = \frac{4559 \pm 373}{T} - 9,40 \pm 0,58. \quad (1)$$

Рассчитанная по угловому коэффициенту прямой (1) энтальпия конденсации $ZrCl_4$ составляет минус ($37,9 \pm 3,1$) кДж/моль, что удовлетворительно совпадает с известным из литературы значением минус ($43,5 \pm 2,1$) кДж/моль.

На основании полученных данных по давлению паров $ZrCl_4$ и равновесной

мольной доле $ZrCl_4$ в расплаве $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$ проведен расчет константы Генри для каждого значения температуры и построена зависимость константы Генри от температуры в координатах « $\ln K-1/T$ » (рисунок 4).

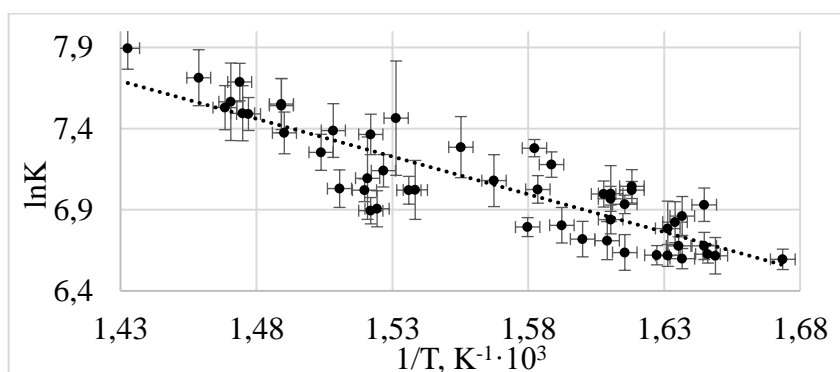


Рисунок 4 – Зависимость логарифма константы Генри для $ZrCl_4$ в расплаве $ZrCl_4-AlCl_3-KCl$ от обратной температуры

Зависимость $\ln K$ от $1/T$ аппроксимируется уравнением:

$$\ln K = -\frac{4650 \pm 370}{T} + 14,35 \pm 0,58. \quad (2)$$

Подтверждена возможность работы колонного аппарата в режиме близком к полному (до 98 %) поглощению паров $ZrCl_4$, что имеет важное практическое значение для подтверждения работоспособности дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

Проведен расчет объемных коэффициентов массопередачи при абсорбции пара $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ (таблица 1).

Таблица 1 – Объемные коэффициенты массопередачи для колонных аппаратов разной конструкции

Колонный аппарат	Высота зоны контакта, м	Объем зоны контакта, м ³	Средняя движущая сила, мол. %	Объемный коэффициент массопередачи, кг/(с·м ³)
с 28 тарелками колпачкового типа	0,9	0,07	6,0	2,6
с 4 тарелками ситчатого типа	1,24	0,10	5,3	1,5
с 6 тарелками колпачкового типа	1,12	0,09	5,0	4,7

Особенностью расчета процесса абсорбции пара $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ (применительно к работе дефлегматора колонны экстрактивной ректификации) является то, что газовая фаза в абсорбере не содержит инертного (не абсорбирующегося) газа, соответственно, состав газовой фазы по высоте аппарата не

меняется, поэтому вычисление числа единиц переноса (ЧЕП) по газовой фазе невозможно. В связи с этим, ЧЕП для указанного процесса было вычислено по жидкой фазе методом графического интегрирования. В таблице 2 представлены результаты расчета ЧЕП в зависимости от концентрации $ZrCl_4$ в расплаве на выходе из абсорбера.

Таблица 2 – ЧЕП, необходимое для абсорбции $ZrCl_4$ расплавом в зависимости от концентрации $ZrCl_4$ на выходе из аппарата (330 °С, 120 кПа, концентрация $ZrCl_4$ в расплаве на входе в аппарат 1 мас. %)

Концентрации $ZrCl_4$ в расплаве на выходе из аппарата, мас. %	Коэффициент насыщения абсорбера, %	ЧЕП
28,0	93,8	2,6
28,5	95,5	2,9
29,0	97,2	3,4
29,5	99,0	5
29,8	100	∞

Исходя из данных, приведенных в таблице 2, для заданного коэффициента насыщения абсорбента 97,2 % требуемое ЧЕП составляет 3,4. Используя полученные объемные коэффициенты массопередачи (таблица 1), для требуемого ЧЕП рассчитана высота зоны контакта фаз дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

На основании полученных данных разработан дефлегматор колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с 6 тарелками.

Таким образом, обоснованы параметры процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ в дефлегматоре колонны экстрактивной ректификации:

- концентрация $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ после дефлегматора ректификационной колонны не ниже 15,4 мол. % (29,0 мас. %);
- коэффициент насыщения 97,2 %;
- температура в дефлегматоре ректификационной колонны 330,0–340,0 °С;
- давление на нижней тарелке дефлегматора ректификационной колонны не ниже 120,0 кПа.

На основании анализа материального баланса получено условие устойчивой работы дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$:

$$G_1/L > (X_2 - X_1), \quad (3)$$

где G_1 – суммарный расход паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ на входе дефлегматора;

L – расход разделяющего агента (расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$);

X_1 и X_2 – относительные массовые доли $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве, поступающем в дефлегматор и стекающем из него, соответственно.

При невыполнении соотношения (3) произойдет полное поглощение паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в дефлегматоре, что приведет к возникновению потока воздуха в него и прекращению нормальной работы аппарата.

Снижение температуры расплава в дефлегматоре колонны (соответственно, повышение растворимости $ZrCl_4$ и $HfCl_4$) приводит к снижению допустимого расхода разделяющего агента в аппарат при неизменном расходе паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, что необходимо учитывать при эксплуатации колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

Десорбция $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$.

Представлены параметры и результаты трех серий экспериментов по десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ потоком аргона на колонном аппарате с 28 тарелками колпачкового типа.

Получена зависимость остаточной концентрации $ZrCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ после десорбции от удельного расхода десорбента при температуре 437,0–453,0 °С (рисунок 5).

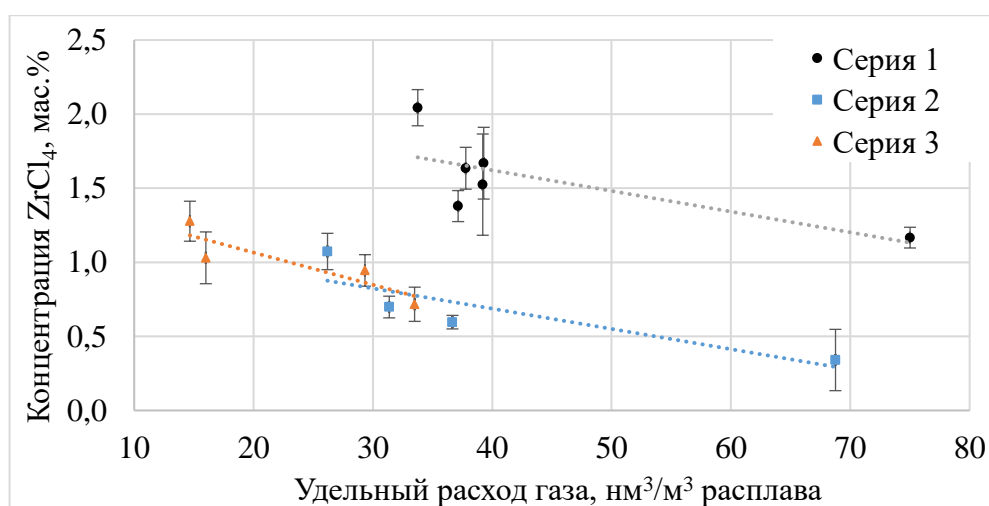


Рисунок 5 – Зависимость концентрации $ZrCl_4$ в расплаве после десорбции от удельного расхода десорбента при температуре 437–453 °С для расплава:
 серия 1 – $ZrCl_4$ (12,3±1,2) мас. %, Al/K (0,95±0,06);
 серия 2 – $ZrCl_4$ (11,2±1,1) мас. %, Al/K (1,02±0,06);
 серия 3 – $ZrCl_4$ (10,2±1,0) мас. %, Al/K (1,05±0,06)

Установлено влияние мольного соотношения Al/K в расплаве KCl–AlCl₃–ZrCl₄ на остаточную концентрацию ZrCl₄ в расплаве после десорбции, что объясняется протеканием конкурирующих реакций:



Так как хлоралюминаты щелочных металлов прочнее, чем соответствующие гексахлорцирконаты, при наличии избытка AlCl₃ (Al/K > 1,0) хлорид калия практически полностью взаимодействует по реакции (4) и K₂ZrCl₆ по реакции (5) не образуется.

При недостатке AlCl₃ (Al/K < 1,0) хлорид калия, не израсходованный по реакции (4), связывает ZrCl₄ по реакции (5) в нелетучий K₂ZrCl₆, который препятствует десорбции ZrCl₄ из расплава. Таким образом, мольное соотношение Al/K в расплаве AlCl₃–KCl–ZrCl₄ должно быть больше 1,0.

Методом графического интегрирования проведен расчет ЧЕП в десорбере при различных удельных расходах десорбента (таблица 3).

Таблица 3 – ЧЕП, необходимое для десорбции ZrCl₄ из расплава с начальной концентрацией 12,3 мас. % до остаточной концентрации 1,0 мас. %

Удельный расход десорбента, нм ³ /м ³	ЧЕП
19,3	∞
20	29
25	7,1
30	4,5
35	3,3
70	1,2

На основании проведенной технико-экономической оценки показано, что оптимальным является удельный расход десорбента ~30 нм³/м³.

Таким образом, обоснованы параметры процесса десорбции ZrCl₄ из расплава KCl–AlCl₃–ZrCl₄ и условия регенерации расплава после колонны экстрактивной ректификации:

- концентрация ZrCl₄ в расплаве после десорбции менее 1,0 мас. %;
- температура десорбции более 450 °С;
- удельный расход десорбента 30 нм³/м³;
- мольное соотношение Al/K в расплаве более 1,0.

В четвертой главе представлены результаты изучения состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ в процессе экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ на промышленной установке АО ЧМЗ.

Как было установлено, в процессе экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ должно поддерживаться мольное соотношение $Al/K > 1,0$. При проектировании промышленной установки в АО ЧМЗ был предусмотрен контроль мольного соотношения Al/K расчетным способом по массовым долям Al и K в пробах циркулирующего в установке расплава.

Однако опыт эксплуатации промышленной установки показал, что определения массовых концентраций K , Al , Zr , Hf в пробах расплава недостаточно для объективной оценки его состава, так как указанные элементы могут находиться в разных химических соединениях. В частности, не удалось полностью исключить поступление в оборудование следов воздуха, вследствие чего высокогигроскопичные $AlCl_3$, $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ частично переходят в $AlOCl$, Al_2O_3 , $ZrOCl_2$, ZrO_2 , $HfOCl_2$, HfO_2 . При возникновении дефицита $AlCl_3$ по отношению к KCl , последний связывает $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в малолетучие K_2ZrCl_6 и K_2HfCl_6 . За счет этого, в процессе эксплуатации в расплаве накапливаются нелетучие соединения Zr и Hf , которые не участвуют в процессах массообмена и снижают эффективность работы установки. При этом мольное соотношение Al/K не эквивалентно мольному соотношению $AlCl_3/KCl$, так как часть Al находится не в форме $AlCl_3$.

Таким образом, потребовалась разработка дополнительных способов контроля состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$.

Представлены результаты исследования проб кристаллизованного расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ комплексом физико-химических методов:

- определение массовой доли Zr , Al , K , Hf МАЭС с ИСП;
- исследование фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии;
- определение содержания кислорода методом восстановительного плавления в присутствии углерода.

По специально разработанной методике в ФГАОУ ВО УрФУ проводились исследования фазового состава кристаллизованных проб расплава,

отобранных с установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ. Установлено, что основной кристаллической фазой является $KAlCl_4$, кроме того идентифицированы фазы $ZrCl_4$, $AlCl_3$ и K_2ZrCl_6 . Дифрактометрические профили исследуемых проб указывают на наличие в образцах рентгеноаморфной компоненты. На рисунке 6 приведены типичные дифрактограммы исследуемых проб.

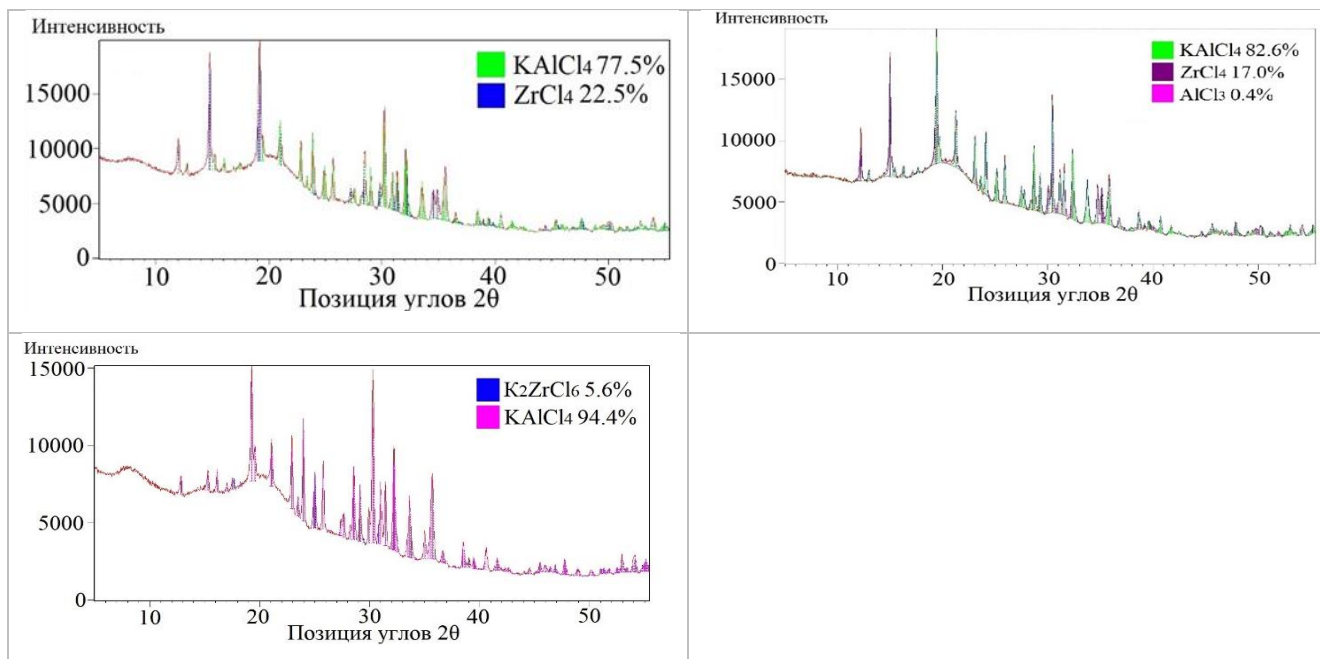


Рисунок 6 – Типичные дифрактограммы кристаллизованного расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$

Общее содержание Zr в исследуемых пробах коррелирует с содержанием кристаллических фаз $ZrCl_4$ и K_2ZrCl_6 (рисунок 7). При этом общее содержание Zr в среднем на 0,9 мас. % выше, чем его содержание в кристаллических фазах, что указывает на нахождение части Zr в рентгеноаморфной форме.

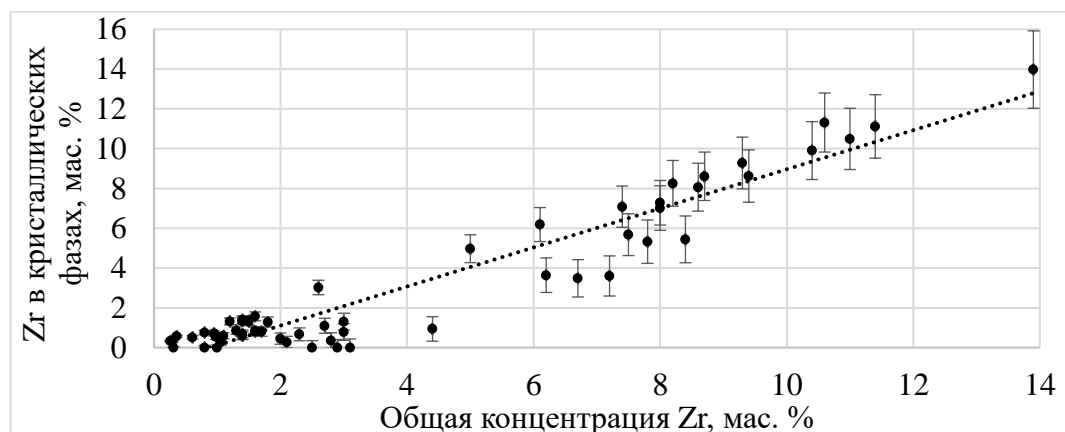


Рисунок 7 – Зависимость концентрации Zr в кристаллических фазах $ZrCl_4$ и K_2ZrCl_6 от его общей концентрации, определенной МАЭС с ИСП

Фазовый состав проб кристаллизованного расплава после десорбционной колонны установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ качественно отличается от состава проб, отобранных из других точек пробоотбора. В указанных пробах, как правило, отсутствует фаза $ZrCl_4$, что указывает на эффективность процесса десорбции $ZrCl_4$, и, в ряде случаев, обнаруживается фаза K_2ZrCl_6 . Наличие последней является признаком недостатка $AlCl_3$ по отношению к KCl ($AlCl_3/KCl < 1$).

Содержание фазы K_2ZrCl_6 в кристаллизованных расплавах после десорбционной колонны коррелирует с общим содержанием Zr , определенным МАЭС с ИСП (рисунок 8).

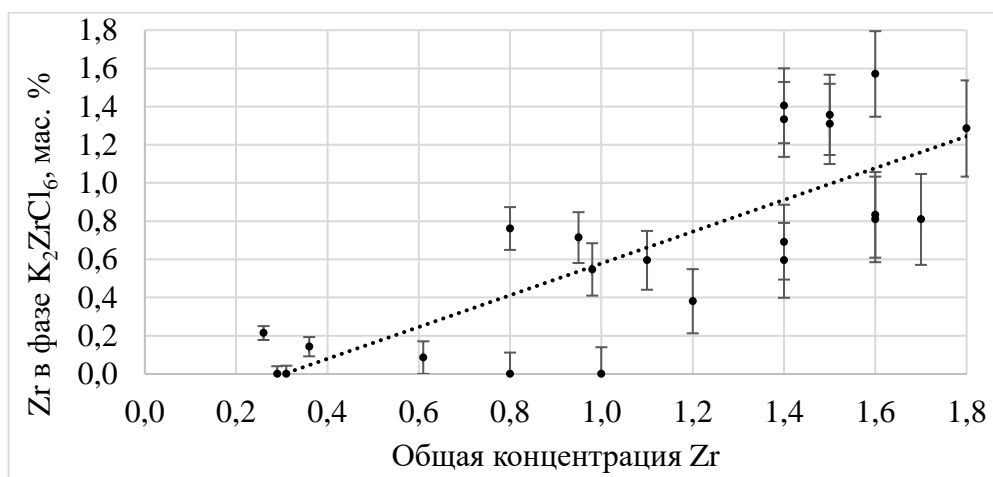


Рисунок 8 – Зависимость концентрации Zr в кристаллической фазе K_2ZrCl_6 от общей концентрации Zr в расплаве после десорбционной колонны

Выявленная корреляция позволяет косвенно судить о мольном соотношении $AlCl_3/KCl$ в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$, исходя из остаточного содержания Zr в расплаве после десорбции. При повышении концентрации Zr в расплаве выше 1,0 мас. % (при неизменных технологических параметрах процесса) можно предполагать недостаток $AlCl_3$ по отношению к KCl .

По специально разработанной методике в ФГАОУ ВО УрФУ проводились измерения содержания кислорода в кристаллизованных пробах расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$. Содержание кислорода составило от 0,0 до 2,5 мас. % (среднее 0,9 мас. %). При этом в кристаллизованных расплавах кристаллические фазы Al_2O_3 и ZrO_2 не идентифицированы. На дифрактограммах соответствующих образцов

наблюдаются аморфные гало в малых углах дифракции, что указывает на присутствие рентгеноаморфной составляющей, в состав которой, предположительно, входят AlOCl и ZrOCl_2 .

Исходя из существенной растворимости в расплаве KCl-AlCl_3 и термической нестойкости ZrOCl_2 и AlOCl , для подтверждения формы кислородсодержащих соединений, присутствующих в расплаве $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$, была проведена специальная серия экспериментов: образцы расплава помещались в кварцевую ячейку и выдерживались в течение 1 часа при температурах 600 °С, 700 °С или 800 °С, после чего производилось определение содержания кислорода в пробах, отобранных от жидкой фазы.

Показана зависимость содержания кислорода в пробах расплава $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$ от продолжительности нагрева (рисунок 9), что подтверждает переход кислородсодержащих соединений в нерастворимую форму при нагревании выше 600 °С. В пробах образовавшегося осадка обнаружены кристаллические фазы Al_2O_3 и ZrO_2 .

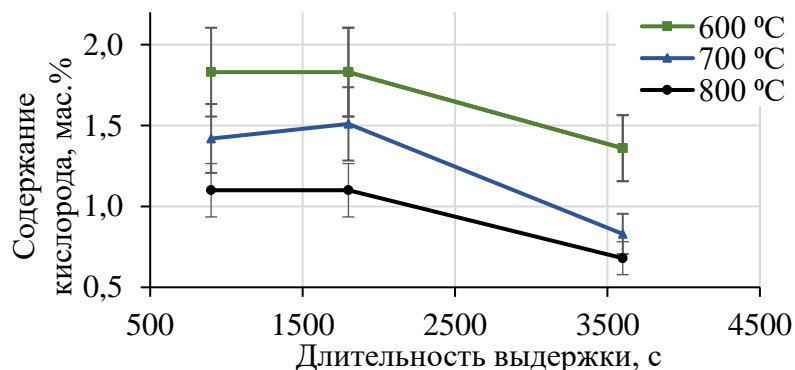
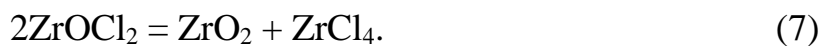


Рисунок 9 – Зависимость содержания кислорода в пробах расплава $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$ от времени выдержки при различных температурах

Полученные результаты подтверждают, что кислород в расплаве $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$ находится в форме растворимых соединений AlOCl и ZrOCl_2 , которые при нагревании выше 600 °С переходят в нерастворимые Al_2O_3 и ZrO_2 по реакциям:



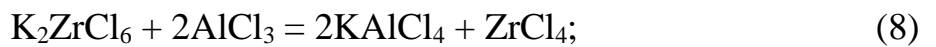
Предложен и опробован в промышленном масштабе способ очистки расплава $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-HfCl}_4$ от кислорода, основанный на выдержке расплава при

температуре выше 600 °С и удалении образовавшейся твердой фазы Al_2O_3 и ZrO_2 .

В связи с отсутствием возможности оперативно проводить в АО ЧМЗ рентгенофазовый анализ кристаллизованных расплавов, разработан альтернативный способ оценки состава расплава, основанный на разнице физико-химических свойств его компонентов:

- из пробы исследуемого расплава потоком аргона отгоняется ZrCl_4 (время 30 мин., температура 550 °С). Оставшийся в расплаве Zr находится в форме K_2ZrCl_6 или в оксидных формах (ZrOCl , ZrO_2);

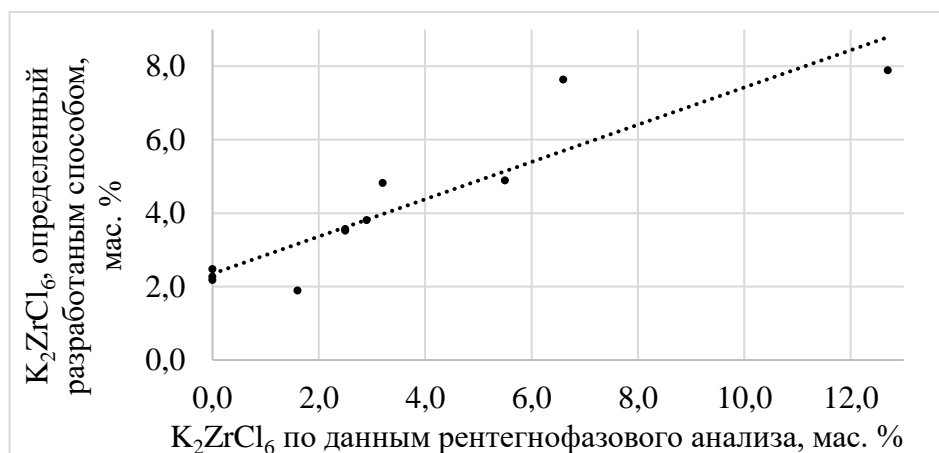
- в пробу вводится AlCl_3 , который переводит K_2ZrCl_6 в ZrCl_4 по реакции:



- образовавшийся ZrCl_4 повторно отгоняется аргоном (время 30 мин., температура 550 °С). Оставшийся в расплаве Zr находится в оксидных формах.

Результаты специального эксперимента подтвердили наличие фазы K_2ZrCl_6 в исходном расплаве и в расплаве после отгонки, а также отсутствие данной фазы после введения AlCl_3 .

Показана корреляция между концентрацией K_2ZrCl_6 , определенной разработанным способом, и концентрацией кристаллической фазы K_2ZrCl_6 , определенной методом рентгенофазового анализа (рисунок 10).



Рисунке 10 – Корреляция между концентрацией K_2ZrCl_6 , определенной разработанным способом, и концентрацией кристаллической фазы K_2ZrCl_6

На рисунке 11 приведено сравнение результатов расчета мольного соотношения AlCl_3/KCl в расплаве $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$ различными методами.

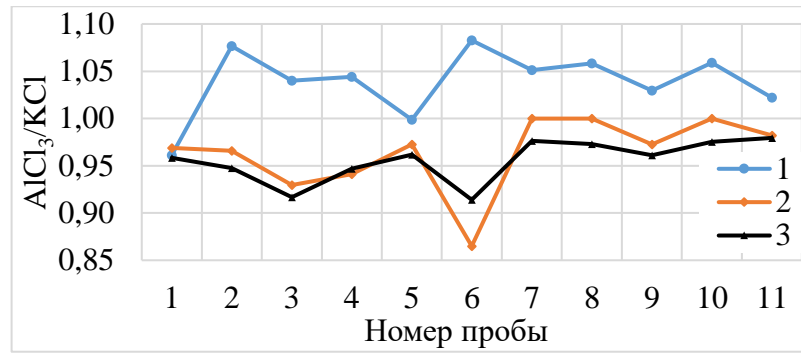


Рисунок 11 – Результаты расчета мольного соотношения AlCl_3/KCl в расплаве $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$:

1 – по концентрациям Al и K; 2 – по содержанию кристаллических фаз;
3 – по разработанному способу

Между результатами расчета мольного соотношения AlCl_3/KCl по содержанию кристаллических фаз и по разработанному способу наблюдается высокая степень корреляции (рисунок 12).

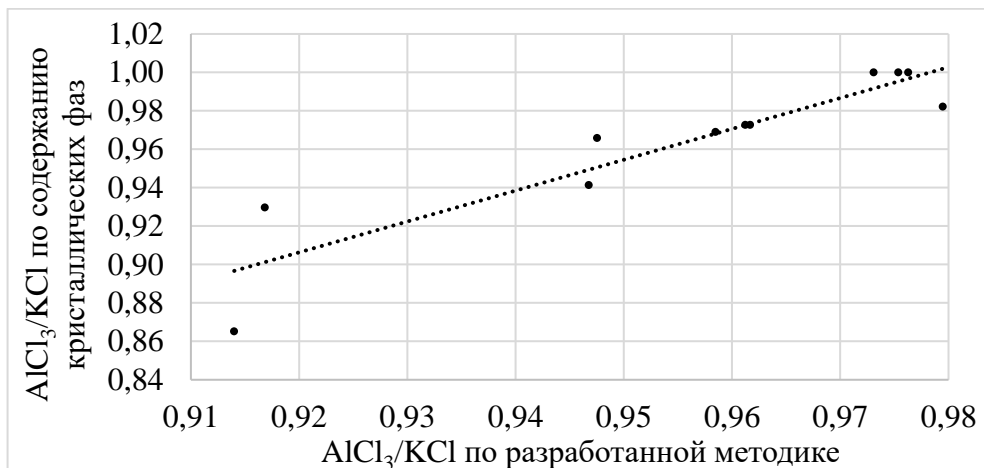


Рисунок 12 – Корреляция между результатами расчета мольного соотношения AlCl_3/KCl по содержанию кристаллических фаз и по разработанному способу

Полученные данные подтверждают возможность использования разработанного способа исследования остаточного содержания Zr в расплаве после отгонки летучих компонентов для контроля состава расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$ в процессе эксплуатации установки экстрактивной ректификации ZrCl_4 и HfCl_4 .

На основании анализа эффективности разделения ZrCl_4 и HfCl_4 на установке экстрактивной ректификации АО ЧМЗ разработаны критерии пригодности расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$:

- содержание Zr в расплаве после десорбции не более 1,0 мас. %;

- концентрация фазы K_2ZrCl_6 в кристаллизованных расплавах не более 2,5 мас. %;

- мольное соотношение $AlCl_3/KCl$, определенное разработанным способом исследования остаточного содержания Zr в расплаве после отгонки летучих компонентов, не менее 0,96.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Полученные результаты позволили решить важную научно-техническую задачу создания производства тетрахлорида циркония, очищенного от гафния до уровня $Hf/Zr < 100$ ppm, для нужд атомной промышленности РФ.

2. Основные научные и практические результаты работы:

2.1. Определены и экспериментально подтверждены параметры процесса абсорбции паров $ZrCl_4$ расплавом $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ в дефлегматоре ректификационной колонны.

2.2. Определены условия устойчивой работы дефлегматора колонны экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$: отношение суммарного расхода паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ к расходу разделяющего агента (расплав $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$) должно быть больше разницы относительных концентраций $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве на выходе и входе в дефлегматор.

2.3. Определены и экспериментально подтверждены параметры процесса десорбции $ZrCl_4$ из расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ и регенерации расплава $KCl-AlCl_3$ после колонны экстрактивной ректификации.

2.4. Разработан способ оценки состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$, основанный на определении остаточного содержания циркония в расплаве после отгонки из расплава летучих компонентов. Подтверждена возможность его использования при эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ.

2.5. Разработаны критерии пригодности расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ для эксплуатации установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в АО ЧМЗ.

2.6. Разработан способ очистки расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ от кислорода, основанный на выдержке расплава при температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим удалением образовавшейся твердой фазы Al_2O_3 и ZrO_2 .

3. На основании полученных результатов разработан технический проект установки экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl-AlCl_3$, дефлегматор колонны экстрактивной ректификации и десорбционная колонна, установлены параметры технологического процесса. Полученные в работе результаты внедрены в производство циркониевой губки АО ЧМЗ.

4. Установка экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ АО ЧМЗ введена в эксплуатацию и обеспечивает получение тетрахлорид циркония с содержанием $Hf/Zr < 100$ ppm для производства циркониевой губки для ядерного применения. По состоянию на февраль 2026 г. произведено более 700 тонн губки, соответствующей российским и международным требованиям.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследований заключаются в детализации данных о параметрах технологического процесса экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ на промышленной установке АО ЧМЗ в целях повышения технико-экономических показателей производства циркониевой губки.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ и/или включенных в базы цитирования Web of Science и Scopus:

1) Панфилов, А.В. Изучение процесса десорбции тетрахлорида циркония из расплава $KCl - AlCl_3$ / **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы, №4 (115). – 2022. С. – 58-65.

2) Panfilov, A. V. Absorption of zirconium tetrachloride by a $KCl-AlCl_3$ melt as applied to the extractive distillation of zirconium and hafnium tetrachlorides / **A.V. Panfilov**, A.V. Korobkov, V.V. Buzmakov, V.V. Tereshin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, vol. 59, № 1. – 2025. P. – 219-224.

Панфилов, А.В. Абсорбция тетрахлорида циркония расплавом $KCl - AlCl_3$ применительно к экстрактивной ректификации тетрахлоридов циркония и гафния / **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин // Химическая технология, №9. – 2024. С. – 211-222.

3) Panfilov, A. V. Composition of the $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ melt as applied to the extractive rectification of zirconium and hafnium chlorides / **A.V. Panfilov**, A.V. Korobkov, V.V. Buzmakov, V.V. Tereshin [et. al.] // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2024, No. 2. P. – 164–170.

Панфилов, А.В. Изучение состава расплава $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$ применительно к экстрактивной ректификации хлоридов циркония и гафния / **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин [и др.] // Расплавы, №2. – 2024. С. – 211-222.

4) Ivshina, A.A. Combined technique for estimating the physicochemical properties of zirconium-containing chloroaluminate melts / A.A. Ivshina, I.B. Polovov, A.V. Abramov, A.V. Chukin, D.A. Danilov, D.G. Lisienko, O.V. Denisova, O.I. Rebrin, **A.V. Panfilov**, A.V. Korobkov, K.V. Skiba // Russian Metallurgy (Metally), vol. 2024, No. 4. – 2024. P. – 985–989.

5) Патент на изобретение RU 2745521. Способ повышения эффективности ректификационного разделения тетрахлоридов циркония и гафния / Дулепов Ю.Н., Звонков И.Н., Скиба К.В., Чинейкин С.В., Шипулин С.А., Крицкий А.А., **Панфилов А.В.**, Каримов И.А., Коробков А.В. Опубл. 25.03.2021.

Другие публикации:

1) Панфилов, А.В. Применение физико-химических методов для контроля расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ установки ректификационного разделения хлоридов циркония и гафния в производстве циркониевой губки АО ЧМЗ / **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, В.В. Терешин, В.В. Бузмаков // Материалы ядерной техники: сборник тезисов докладов научно-технической конференции. – М.: АО «ВНИИНМ» – 2023. – С. 18-19.

2) Панфилов, А.В. Определение мольного соотношения $AlCl_3/KCl$ в расплаве $ZrCl_4 - KCl - AlCl_3$ / **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, В.В. Терешин, В.В. Бузмаков [и др.] // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2023: тезисы докладов X Международной молодежной научной конференции. Екатеринбург: Издательство АМБ, – 2023. С. – 523-525.

3) Панфилов, А.В. Изучение десорбции тетрахлорида циркония из расплава $KCl - AlCl_3$ применительно к экстрактивной ректификации хлоридов циркония и гафния / **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин // Техногенные системы и экологический риск: Тезисы докладов VI Международной (XIX Региональной) научной конференции. Обнинск: ИАТЭ НИЯУ МИФИ, 2023. – С. 50-51.

4) Панфилов, А.В. Изучение состава расплава $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$ применительно к экстрактивной ректификации хлоридов циркония и гафния / **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин [и др.] // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Сборник материалов XIX Российской конференции. Екатеринбург : Издательский дом «Ажур», 2023. – С. 118-122.

5) Ившина, А.А. Комплексная методика оценки физико-химических свойств цирконийсодержащих хлоралюминатных расплавов / А.А. Ившина, И.Б. Половов, А.В. Абрамов, А.В. Чукин, Д.А. Данилов, Д.Г. Лисиенко, О.В. Денисова, О.И. Ребрин, **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, К.В. Скиба // Третья Всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике»: сб. трудов, Екатеринбург : Издательский Дом «Ажур», - 2024. С. – 33-36.

6) Панфилов, А.В. Термохимический метод очистки расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ от кислородсодержащих соединений циркония и алюминия / **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков [и др.] // Третья Всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике»: сб. трудов, Екатеринбург : Издательский Дом «Ажур», - 2024. С. – 196-199.

7) Панфилов, А.В. Изучение абсорбции тетрахлорида циркония расплавом $KCl-AlCl_3$ применительно к экстрактивной ректификации хлоридов циркония и гафния / **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин // Техногенные системы и экологический риск. Тезисы докладов VII Международной (XX Региональной) научной конференции. Обнинск: ИАТЭ НИЯУ МИФИ, 2024. – С. 261-263.

8) Панфилов А.В. Применение расплава $KCl-AlCl_3$ для разделения $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ методом экстрактивной ректификации / **А.В. Панфилов**, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике ЭРАЭ-2025: сб. тезисов докладов, Екатеринбург : Издательский Дом «Ажур», – 2025. С. – 272-276.

Панфилов Антон Владимирович

Научное обоснование параметров промышленной технологии разделения хлоридов циркония и гафния методом экстрактивной ректификации в расплаве хлоралюмината калия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Тираж 80 экз.