

УДК 621.039.534.6

## ОЧИСТКА КАЛИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЦИРКОНИЕМ

*А. М. Ордынский, Р. Г. Попов, В. П. Постаногов,  
Н. В. Самсонов, А. А. Тарбов*

Рассматриваются вопросы, связанные с очисткой калия от примесей цирконием. Излагаются результаты экспериментальной работы по исследованию очистки калия от примесей в ампулах и в условиях циркуляционного контура с большим объемом калия. Экспериментально установлена высокая способность циркония поглощать кислород и водород из калия. Определены оптимальные условия работы циркониевого геттера при очистке калия от кислорода.

Метод геттерной очистки калия от примесей, из которых основной является кислород, может быть применен как при заправке контуров, так и в процессе их работы. Химические поглотители (геттеры) примесей калия должны обеспечивать приемлемую скорость очистки, отнесенную к единице поверхности геттера, быть удобными в эксплуатации, не дороги, не радиоактивны и не токсичны, не оказывать вредного влияния на основные процессы в системе.

Предварительный выбор геттеров может быть осуществлен с помощью термодинамических расчетов. Определенное расчетным путем изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta Z^\circ$  для реакции восстановления примесного соединения калия геттером позволяет судить о направлении данной реакции и стойкости получаемых соединений. Образующиеся соединения примеси с геттером термодинамически устойчивы, если  $\Delta Z^\circ \ll 0$  и неустойчивы, если  $\Delta Z^\circ \gg 0$ .

Расчет величины  $\Delta Z^\circ$  для реакции



выполняется по одной из формул, полученных из уравнения Гиббса — Гельмгольца [1, 2]

$$\Delta Z^\circ = \Delta H_0 - \Delta \alpha T \ln T - \frac{1}{2} \beta T^2 - \frac{1}{6} \Delta \gamma T^3 - \frac{1}{2} \Delta \gamma' \frac{1}{T} + JT \quad (2)$$

или

$$\Delta Z^\circ = \Delta H - T \Delta S. \quad (3)$$

Наличие величины  $\Delta Z^\circ$  позволяет вычислить термодинамическую константу равновесия по формуле [1]

$$K_0 = e^{-\Delta Z^\circ / RT}. \quad (4)$$

С помощью константы равновесия на основании закона действующих масс и материального баланса реакции могут быть определены равновес-

ные концентрации веществ в статическом состоянии, т. е. при отсутствии источников и стоков веществ, участвующих в реакции.

На рис. 1 приводятся кривые зависимости от температуры изменений изобарно-изотермического потенциала реакций окиси калия с различными веществами, которые при  $\Delta Z^\circ < 0$  могут быть применены в качестве геттеров. Величины потенциала отнесены к одному молю окиси. Из графиков видно, что для жидкого калия возможные геттеры кислорода располагаются в порядке убывания химического сродства к кислороду следующим образом:

Ca, Th, Be, Mg, Y, Ba, U, Zr, Ti, Cr, Nb, Na.

Из них наиболее доступны и нерадиоактивны Ca, Mg, Ba, Zr, Ti, причем Ca, Mg и Ba являются растворимыми и пригодны лишь для заправочной (предконтурной) очистки металла. Для контурной очистки можно использовать Zr.

Основные представления о явлениях, происходящих при геттерировании щелочного металла цирконием, могут быть заимствованы из общих

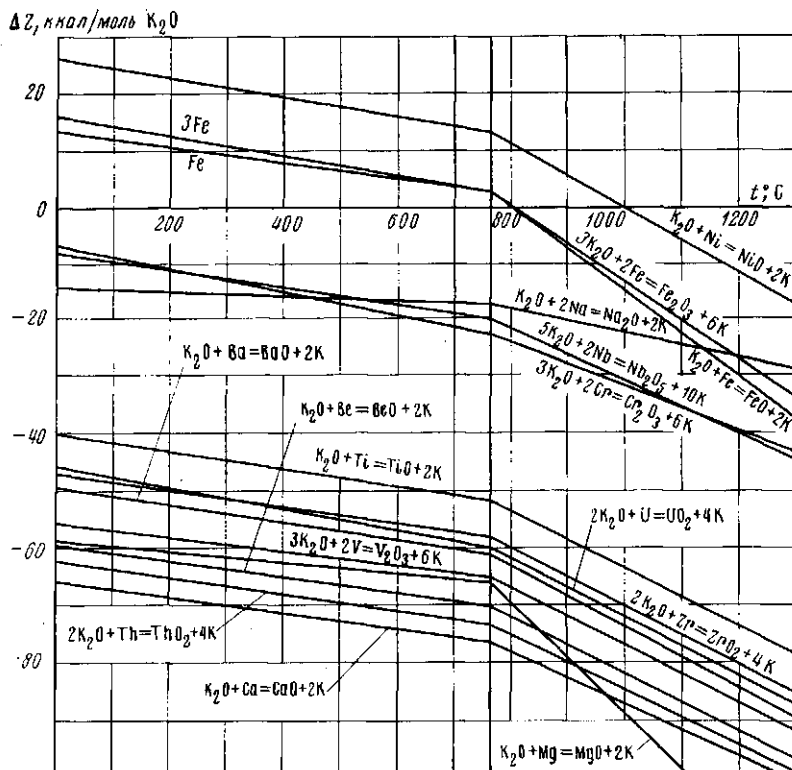


Рис. 1. Зависимость от температуры изменений изобарно-изотермического потенциала реакций окиси калия с различными веществами

теорий о гетерогенных реакциях [3—5], а также из материалов исследований [6, 7]. Циркониевая фольга плохо растворяется в калии, и реакция циркония с окисью калия идет на поверхности соприкосновения фаз. На поверхности фольги образуется компактная пленка окислов циркония, изолирующая внутренние слои металла от соприкосновения с калием. Основным фактором, обуславливающим устойчивость окисной пленки, ее способность удерживаться на поверхности металла, образуя плотный слой, является кристаллохимическое соответствие структур металла и пленки.

Цирконий в  $\alpha$ -фазе имеет гексагональную решетку, а в  $\beta$ -фазе — кубическую,  $\alpha$ - $\beta$ -переход происходит при 1115° K [2]. На основании электронографических и кинетических исследований в работе [4] делается ряд выводов о характере кристаллических переходов окиси циркония при различных температурах при окислении циркония воздухом, при этом наблюдается зависимость полиморфных превращений от толщины окисной пленки. Кубическая модификация  $ZrO_2$  при 650° C переходит в тетрагональную (пленка темно-синего цвета), которая при 750° C превращается в моноклинную (белая пленка), устойчивую до 1300° C. Темно-синяя пленка прочно связана с металлом и ее невозможно отделить от него, а белая пленка является хрупкой, пористой и легко отслаивается. Переход в моноклинную модификацию сопровождается усиленным окислением, что объясняется, видимо, ускорением процесса проникновения кислорода к цирконию через пористую пленку. Этот факт указывает на то, что лимитирующим скорость реакции процессом является, в случае пленки с тетрагональной модификацией, диффузия кислорода через окисную пленку. В экспериментах авторов одним из методов измерения скорости геттерирования было определение привеса образцов, поэтому во избежание охрупчивания и отслаивания окисной пленки максимальные температуры в опытах были ниже 750° C (точки превращения). Однако, как показали опыты, появление белой пленки и охрупчивание образцов при окислении циркония в жидком калии наблюдалось и при более низких температурах.

Суммарная скорость процессов, как и в любых гетерогенных реакциях, зависит не только от скорости химического взаимодействия, но и от скорости подвода реагирующих веществ к границе, на которой происходит реакция, и от отвода продуктов реакции. В начальный момент при погружении чистого циркония в калий он быстро покрывается окисной пленкой, которая в дальнейшем создает сопротивление для перемещения веществ, участвующих в реакции. При этом, если наиболее медленной стадией является диффузия одного из взаимодействующих компонентов (диффузия окиси калия в растворе, через пограничный слой или через окисную пленку, а также диффузия продуктов реакции внутри циркония), реакция протекает в диффузионной области, а при малой скорости химического взаимодействия — в кинетической области. Диффузионная область отличается от кинетической малой величиной энергии активации и влиянием перемешивания на скорость процесса. В нашем случае это влияние будет оказываться, если тормозящим процессом является диффузия окиси калия в растворе, если же скорость процесса лимитируется диффузией в окисной пленке циркония или диффузией внутри циркония, то перемешивание практически не повлияет на его скорость. В диффузионной области энергия активации составляет 1–2 ккал [4]. В кинетической области энергия активации не меньше 10 ккал [5].

В работе [7], посвященной очистке натрия цирконием от окислов, показано, что в условиях опытов скорость геттерирования характеризуется следующей зависимостью:

$$m = k \cdot \tau^n, \quad (5)$$

где

$$k = k_0 \cdot e^{-Q/RT}. \quad (6)$$

Опыты проводились при постоянной концентрации окиси в натрии и при перемешивании. Величина  $Q$ , полученная в [7], равна 20 ккал, что соответствует кинетической области. Скорость очистки не зависела от концентрации окислов в натрии при ее уменьшении вплоть до концентрации  $10^{-3}$  вес. %, что также указывает на принадлежность к кинетической области процесса.

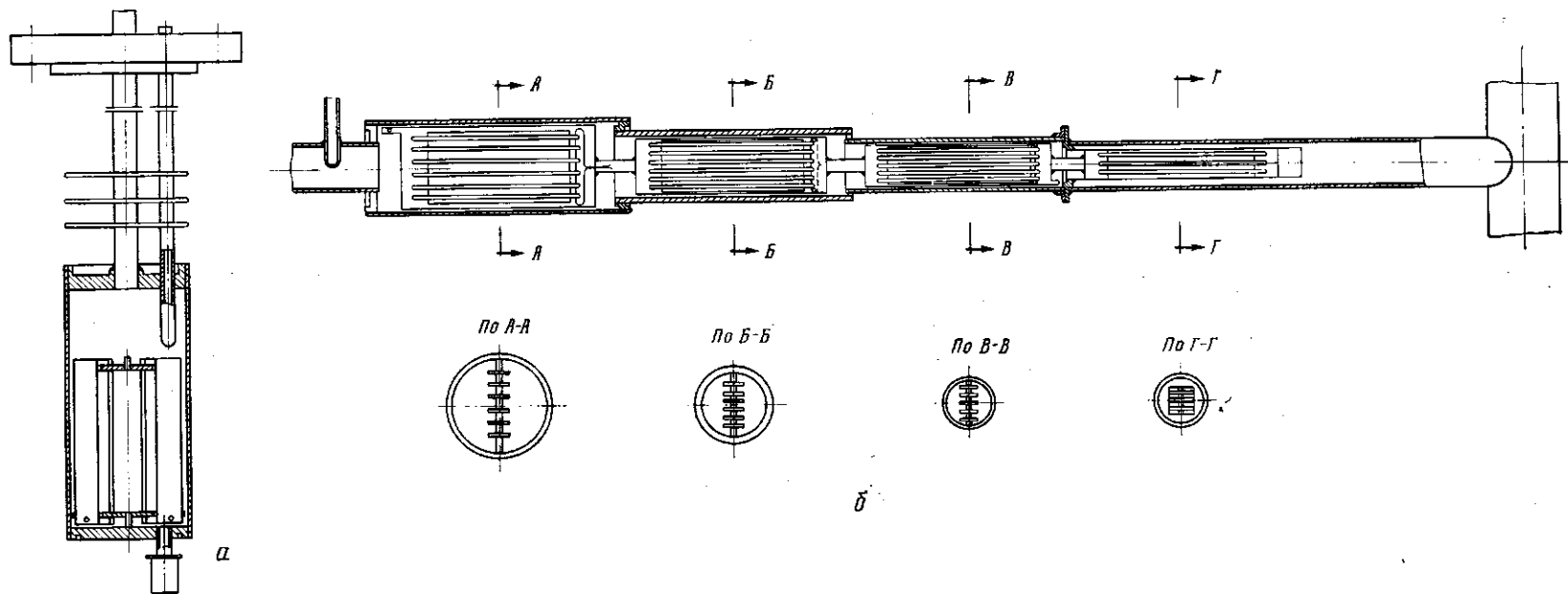


Рис. 2. Ампула с образцами для статических испытаний циркония (а) и опытный участок с образцами для испытаний циркония в потоке калия (б)

Опыты по очистке калия цирконием были проведены в статических и динамических условиях — соответственно в ампулах и в циркуляционном контуре с большим объемом калия.

Ампулы из стали X18H10T с шестью образцами фольги циркония (рис. 2, а) толщиной 0,1 и 0,3 мм и размером 10×70 мм (использовалась фольга из сплава, состоящая из 99% циркония и 1% ниобия) заполнялись калием и герметизировались на специально оборудованной установке, обеспечивающей одновременную и идентичную по содержанию примесей заправку ампул. Объем калия в ампуле составлял 80 г, а общий вес образцов циркония — 6 г. Образцы циркония перед установкой промывались спиртом, просушивались и взвешивались на аналитических весах. После заполнения и герметизации ампулы выдерживались в печи, заполненной инертным газом, при различных температурах и времени выдержки.

Испытания образцов циркония в потоке калия проводились на контуре (рис. 3), выполненном из стали X18H10T и состоящем из следующих агрегатов: расширительного бака 1, электромагнитного насоса 2, рекуператора 3, главного нагревателя 4, горячей ловушки 5 для предварительной

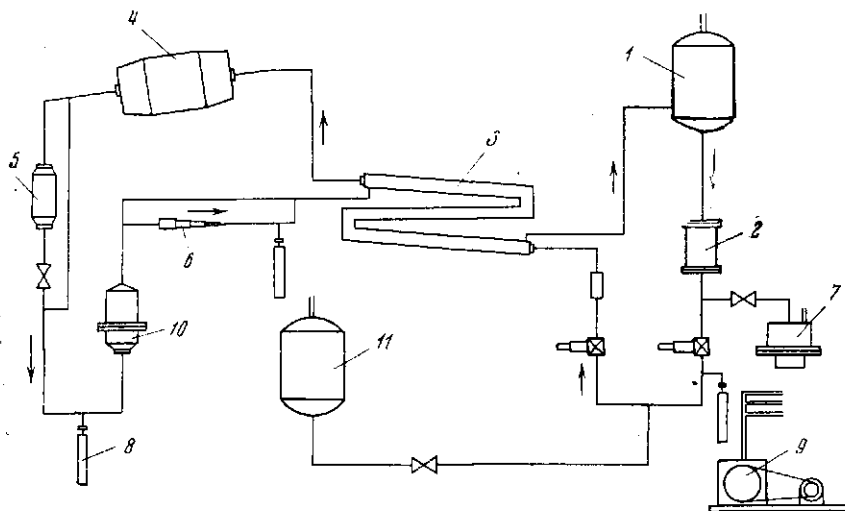


Рис. 3. Циркуляционный контур с жидким калием

очистки калия и опытного участка с образцами циркония 6. Горячая ловушка и опытный участок имеют обводные линии (байпасы), так что циркуляция калия может проводиться с включенными и выключенными ловушкой и опытным участком. Опытный участок составлен из четырех участков — труб разного внутреннего диаметра, обеспечивающих различные скорости потока при постоянном расходе калия. На каждом участке в кассетах расположены образцы циркония (по 3–6 штук) толщиной 0,3 мм.

Максимальная температура в горячей зоне контура 750–800° С, в холодной зоне контура 150–250° С.

Перед испытанием каждого опытного участка (группа образцов 20 штук) производилась предварительная очистка калия в контуре горячей ловушкой, так что во всех опытах концентрация кислорода в калии поддерживалась постоянной и равной  $(0,7-3) \cdot 10^{-3}$  вес. %.

Температура и время выдержки образцов циркония в калии варьировались соответственно: в ампульных испытаниях  $T=425-720^\circ\text{C}$ ,  $\tau=3-300$  час; в контурных испытаниях  $T=570-670^\circ\text{C}$ ,  $\tau=5-200$  час.

По окончании испытаний в ампулах и контуре образцы циркония подвергались взвешиванию и газовому, металлографическому и химическому анализам; калий анализировался на содержание примесей кислорода и углерода. По результатам анализов определялась поглотительная способность циркония по отношению к примесям калия, главным образом кислороду.

Образцы циркония, подвергшиеся испытаниям при нулевой скорости (в ампулах), имели привес за счет суммы поглощенных примесей. Образцы, испытывавшиеся в потоке, имели убыль веса (рис. 4). Потеря веса обусловлена, по-видимому, отслаиванием частиц окисленного циркония.

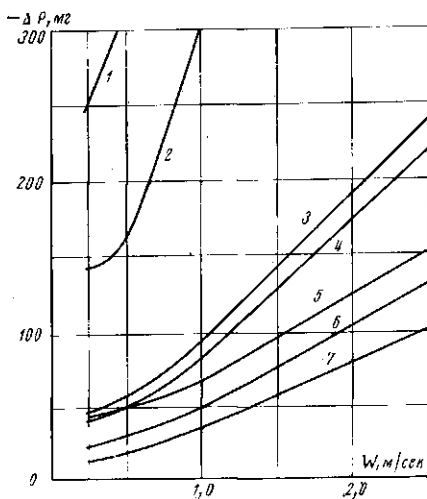


Рис. 4. Зависимость потери веса образцов циркония от скорости потока:

1 —  $t=640^{\circ}\text{C}$ ; 160 час; образцы разрушены; 2 —  $640^{\circ}\text{C}$ ; 37 час; образцы разрушены; 3 —  $570^{\circ}\text{C}$ ; 192 час; 4 —  $600^{\circ}\text{C}$ ; 209 час; 5 —  $600^{\circ}\text{C}$ ; 93 час; 6 —  $570^{\circ}\text{C}$ ; 117 час; 7 —  $670^{\circ}\text{C}$ ; 5 час

По мере насыщения примесями цирконий охрупчивается. Микротвердость поверхностных слоев приближается к микротвердости чистой двуокиси циркония. Образцы циркония имеют темно-серый цвет, иногда с белым налетом — двуокиси циркония моноклинической модификации. На фотографиях микрошлифов образцов (рис. 5) видны игольчатые выделения, проходящие у краев или по середине образцов. В местах игольчатых выделений образуются трещины и происходит резкое охрупчивание циркония и утолщение границ зерен, результатом чего является разрушение образца — выкрашивание с поверхности. Общий уровень содержания кислорода в образцах колеблется в пределах  $0,2 \div 2$  вес. % (исходное содержание  $0,05$  %); содержание водорода после ампульных испытаний возросло с  $0,002$  до  $0,02-0,2$  вес. %.

Результаты экспериментов представлены на рис. 6, а, б, из которых видно, что поглощение газов возрастает во времени.

Обработка экспериментальных данных позволяет представить общую зависимость удельного привеса циркония от температуры и времени выдержки для диапазонов: по температуре  $-500-700^{\circ}\text{C}$ , по времени  $20-200$  час в виде

$$\Delta P/S = 59,3 \cdot e^{-5480/T} \cdot \tau^{0,534},$$

где  $\Delta P/S$  — привес на единицу поверхности,  $\text{мг}/\text{см}^2$ ;  $T$  — температура,  $^{\circ}\text{K}$ ;  $\tau$  — время, час.

Закономерность подобного типа получена и в работе [7], посвященной очистке натрия.

Непрямолинейность зависимости  $\Delta P/S=f(\tau)$  для образцов, выдержанных в ампулах более  $150-200$  час (а для температуры  $720^{\circ}\text{C}$  более  $100$  час), объясняется уменьшением скорости реакции из-за снижения концентрации кислорода в ограниченном объеме калия.

Содержание кислорода в калии во время ампульных испытаний определялось с помощью пробоотборника-дистиллятора 7 (рис. 3). Из рис. 6, в видно, что количество кислорода в калии убывает, причем тем быстрее, чем выше температура. Достигнутое в опытах минимальное значение содержания кислорода  $8 \cdot 10^{-5}$  вес. % является пока пределом чувствительности метода определения и не отражает, по-видимому, действительно возможной глубины очистки.

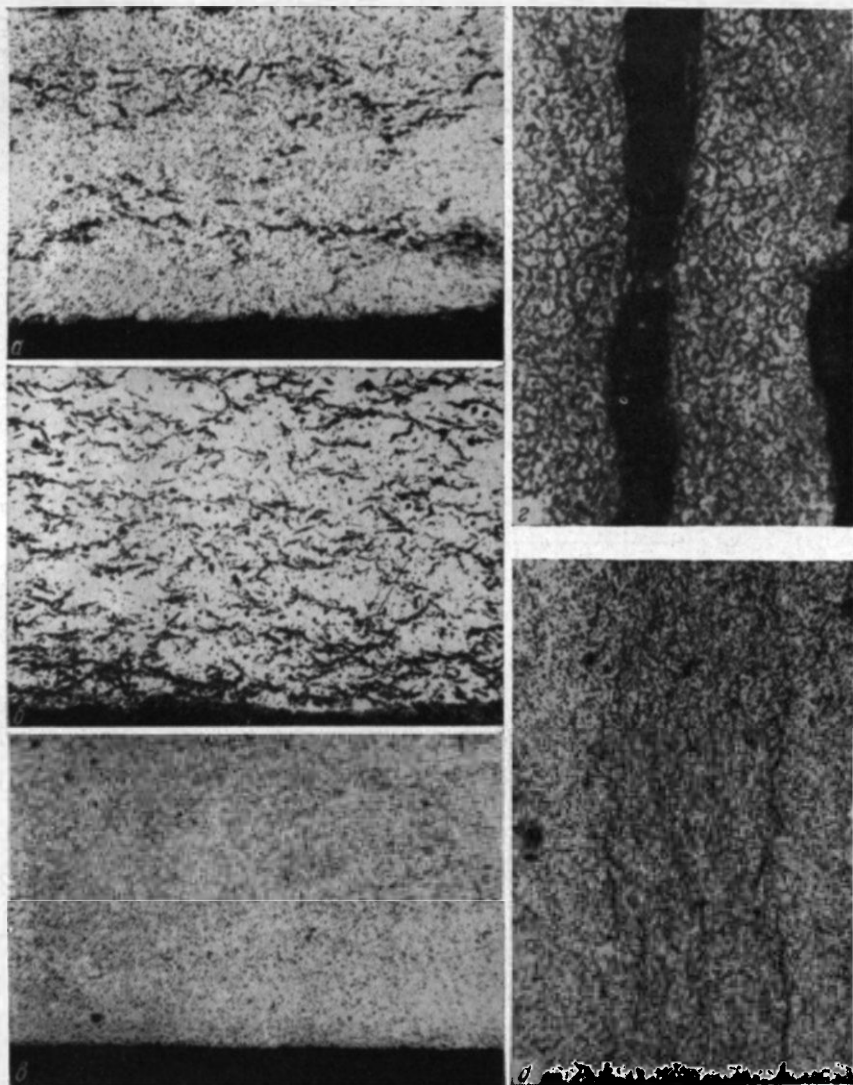


Рис. 5. Микроструктура образцов циркония после выдержки в калии:  
 а — исходный цирконий; б —  $t=600^\circ\text{C}$ ,  $\tau=200$  час, ампулы; в —  $720^\circ\text{C}$ , 20 час, ампулы; г —  $720^\circ\text{C}$ , 94 час, ампулы; д —  $800^\circ\text{C}$ , 209 час, контур

Реакция восстановления идет с приемлемой скоростью при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ . В диапазоне температур  $600\text{--}650^\circ\text{C}$  средняя скорость поглощения по данным как ампульных, так и контурных испытаний составляет  $(2\text{--}3) \cdot 10^{-2}$  мг/см<sup>2</sup>час (в составе поглощенных примесей  $\sim 90\%$  кислорода). При температуре выше  $650\text{--}670^\circ\text{C}$  происходит быстрое насыщение поверхностных слоев циркония и их отделение.

При снижении температуры до  $430\text{--}570^\circ\text{C}$  скорость поглощения падает до  $(0,1\text{--}0,5) \cdot 10^{-2}$  мг/см<sup>2</sup>час.

Скорость потока калия не оказывает влияния на поглощение примесей. Содержание основной примеси — кислорода в ампульных и контурных испытаниях — оставалось на одном уровне. Вероятно, с возрастанием скорости потока усиливается процесс отслаивания окисной пленки образцов, однако на скорость процесса поглощения это оказывает сравнительно не-

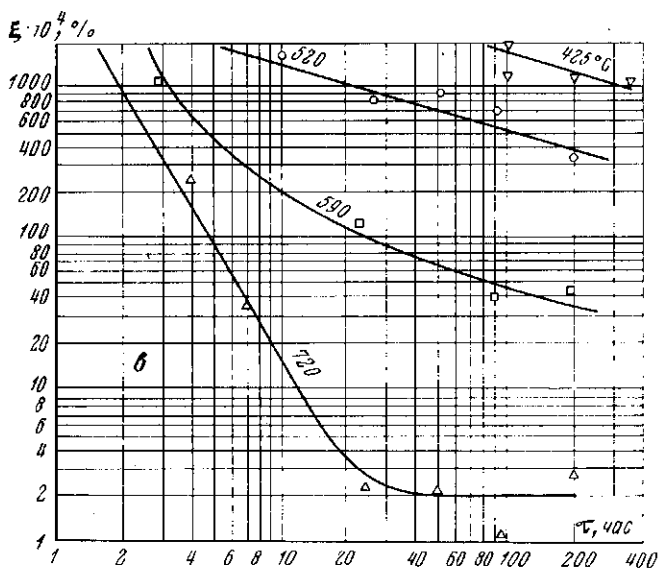
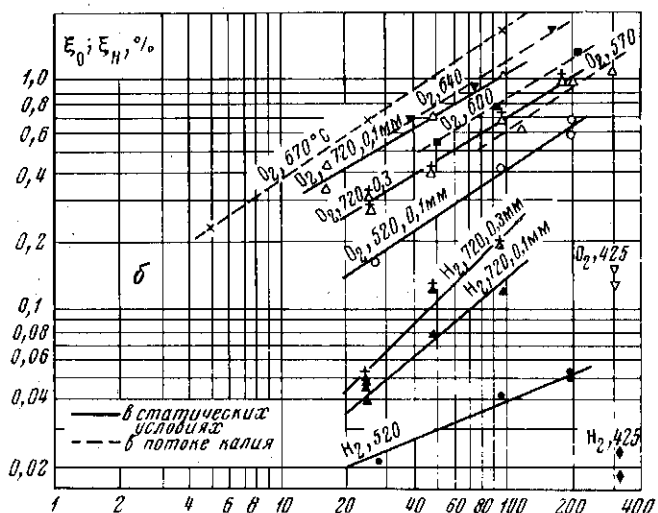
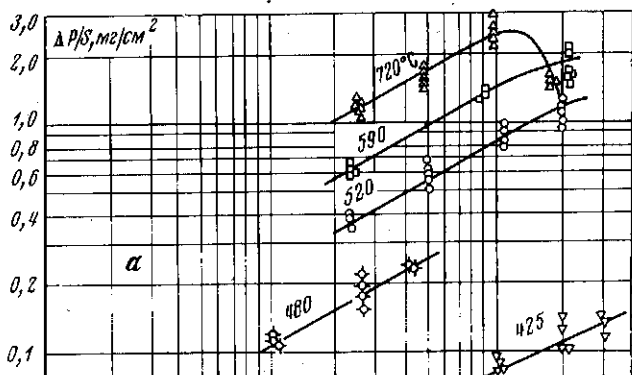


Рис. 6. Изменение во времени привеса циркония при выдержке в калии при  $t = \text{const}$  (а); изменение во времени содержания кислорода и водорода в цирконии при  $t = \text{const}$ , исходное содержание кислорода — 0,05 вес.%, водорода — 0,002 вес.% (б); изменение во времени содержания кислорода в калии при  $t = \text{const}$ , исходное содержание кислорода —  $2,4 \cdot 10^{-1}$  вес.% (в)

большое влияние, так как она определяется наиболее медленным процессом — диффузией внутри образца.

Кроме примесей кислорода и водорода, цирконий поглощает частично углерод и азот. Содержание углерода возросло от 0,03 до 0,13, азота — от 0,02 до 0,13—0,14 вес. %.

Однако закономерность в поглощении этих примесей не установлена.

Москва

Поступила в редакцию  
4 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Х. Карапетьянц*. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.
  2. Термодинамические свойства неорганических веществ (под ред. А. П. Зефинова). Атомиздат, 1965.
  3. *В. А. Киреев*. Курс физической химии. Госхимиздат, 1965.
  4. *В. П. Лебедев, Г. М. Панченко*. Химическая кинетика и катализ. Изд. МГУ, 1961.
  5. *М. С. Захарьевский*. Кинетика и катализ. Изд. ЛГУ, 1963.
  6. *Д. В. Игнатов, И. И. Коробков и др.* Докл. на 2-й Женевской конференции, № 2054, 1958.
  7. *В. И. Субботин, Ф. А. Козлов, Э. К. Куанецов*. В сб. Жидкие металлы. Атомиздат, 1967.
-