

РАЗДЕЛЕНИЕ ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ СУБЛИМАЦИОННО-СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

© 2016 г. **И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, Л.Д. Агеева**

Северский технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (СТИ НИЯУ МИФИ), г. Северск

Статья поступила в редакцию 05.08.14 г., доработана 07.10.14 г., подписана в печать 25.10.15 г.

Предложен и экспериментально подтвержден способ получения тетрафторида циркония (ТФЦ) ядерной степени чистоты за одну ступень разделения. Для этого пары исходного ТФЦ необходимо пропустить внутри слоя порошкообразного диоксида циркония высотой 140–150 мм или над его слоем длиной 1000–1100 мм. Разработан и рассчитан технологический каскад для получения ядерно-чистых ТФЦ и ТФГ с содержанием гафния более 99 % за одну ступень разделения при отсутствии технологических отходов. Показано, что предложенный технологический каскад для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния за одну ступень позволяет получить тетрафторид циркония с содержанием гафния до 0,01 мас.% из исходного ТФЦ с концентрацией гафния 2,0 мас.% и гафниевый концентрат с содержанием более 99 % гафния.

Ключевые слова: ядерно-чистый тетрафторид циркония, диоксид циркония, очистка от гафния, гафниевый концентрат, технологический каскад.

Русаков И.Ю. – канд. техн. наук, доцент кафедры машин и аппаратов химических и атомных производств СТИ НИЯУ МИФИ (636035, Томская обл., г. Северск, пр. Коммунистический, 65). E-mail: IYRusakov@mephi.ru.

Буйновский А.С. – докт. техн. наук, засл. деятель науки РФ, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики СТИ НИЯУ МИФИ. E-mail: ASBuynovskiy@mephi.ru.

Софронов В.Л. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой химии и технологии материалов современной энергетики СТИ НИЯУ МИФИ. E-mail: VLSofronov@mephi.ru.

Агеева Л.Д. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: LDAgeeva@mephi.ru.

Для цитирования: Русаков И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л., Агеева Л.Д. Разделение фторидов циркония и гафния сублимационно-сорбционным методом // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 20–27.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-20-27.

Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L., Ageeva L.D.

Decomposition of zirconium and hafnium fluorides using sublimation-sorption method

The process of nuclear grade zirconium tetrafluoride (ZTF) production in a single decomposition stage was proposed and experimentally confirmed. To achieve this goal vapors of the source ZTF has to be run either through the layer of powdery zirconium dioxide with a height of 140–150 mm or above its layer with a length of 1000–1100 mm. The process cascade for the production of nuclear grade pure zirconium tetrafluoride and hafnium tetrafluoride with a hafnium content of over 99 % in a single decomposition stage and without any technological waste was developed and calculated. It was shown that the proposed process cascade for the single stage decomposition and enrichment of zirconium tetrafluoride and hafnium tetrafluoride allows to produce both zirconium tetrafluoride with a hafnium content of up to 0,01 wt.% from the source zirconium tetrafluoride having a hafnium content of 2,0 wt.% and hafnium concentrate containing more than 99 % of hafnium.

Keywords: nuclear-pure zirconium tetrafluoride, zirconium dioxide, hafnium decontamination, hafnium concentrate, technological cascade.

Rusakov I.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of machinery and devices of chemical and nuclear production, Seversk Technological Institute (STI) «National Research Nuclear University «MEPhI» (636035, Russia, Tomsk Region, Seversk, Communistic pr., 65). E-mail: IYRusakov@mephi.ru.

Buynovskiy A.S. – Dr. Sci. (Eng.), honoured scientist of Russian Federation, prof., Department of chemistry and technology of modern energetics materials, STI «MEPhI». E-mail: ASBuynovskiy@mephi.ru.

Sofronov V.L. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of Department of chemistry and technology of modern energetics materials, STI «MEPhI». E-mail: VLSofronov@mephi.ru.

Ageeva L.D. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of chemistry and technology of modern energetics materials, STI «MEPhI». E-mail: LDAgeeva@mephi.ru.

Citation: Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L., Ageeva L.D. Razdelenie ftoridov tsirkoniya i gafniya sublimatsionno-sorbtsionnym metodom. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 20–27.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-20-27.

Введение

Проблема разделения циркония и гафния осложнена тем, что их химические свойства схожи из-за сходства в строении атомов [1, 2]. Наряду с существующими способами [3–6], весьма перспективным в развитии и усовершенствовании технологии циркония и гафния является использование в ней элементарного фтора [7, 8], который необходим для получения фторида целевого продукта с дальнейшим применением этого продукта на всех переделах технологического процесса вплоть до получения кондиционного ядерно-чистого металла [9, 10]. Принципиальная схема фторидной технологии показана на рис. 1.

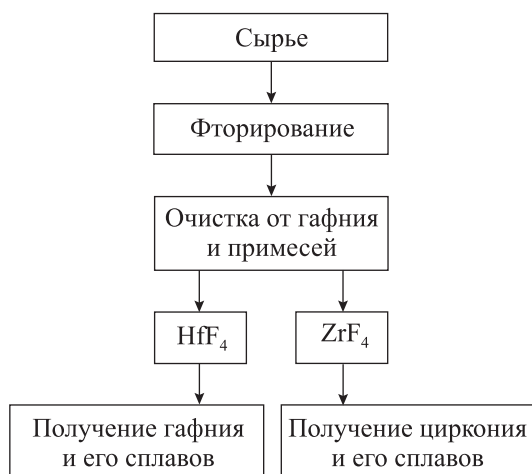


Рис. 1. Принципиальная схема фторидной технологии

В настоящей работе изложены результаты исследований по сублимационному разделению тетрафторидов циркония и гафния на активной насадке-сорбенте из порошкообразного диоксида циркония.

1-й этап работы

Методика исследований

Тетрафторид гафния (ТФГ) способен вступать в обменную реакцию с диоксидом циркония:



а тетрафторид циркония (ТФЦ) в этих же условиях может образовывать только оксифториды циркония, которые при температуре выше 773 К не являются термически устойчивыми [11]. Исходя из этих соображений можно ожидать, что при взаимодействии смеси паров тетрафторидов цир-

Таблица 1
Зависимость энергии Гиббса и коэффициента разделения от температуры

$T, \text{ К}$	$-\Delta G_T,$ кДж/моль	Коэффициент разделения
700	40,71	1090
750	40,92	709
800	41,21	489
850	41,55	358
900	41,92	271
950	42,26	211
1000	42,55	167
1050	42,84	135
1100	43,01	110
1150	43,26	92,4
1200	43,47	77,9
1250	43,72	67,2
1300	44,06	59,0
—	—	—

кония и гафния с диоксидом циркония гафний будет концентрироваться в фазе диоксида, а цирконий — в паровой фазе.

В табл. 1 представлены результаты термодинамического расчета энергии Гиббса и коэффициента разделения в зависимости от температуры. При этом для реакции (1) коэффициент разделения приняли равным константе равновесия.

Из данных табл. 1 видно, что для реакции (1) энергия Гиббса в интервале $T = 700\div 1300 \text{ К}$, т.е. в области температур сублимации тетрафторидов циркония и гафния при различных давлениях, имеет отрицательные значения. Коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния в этом процессе теоретически может достигать достаточно высоких значений (например, при $T = 1050 \text{ К}$ он равен 135), уменьшающихся с ростом температуры.

С целью обоснования возможности разделения ТФЦ и ТФГ предложенным методом [11–15] нами были проведены исследования, результаты которых изложены ниже.

Эксперименты проводили в цилиндрических аппаратах горизонтального исполнения, схемы которых показаны на рис. 2.

Аппараты условно разделены на три части: в левую — помещают исходный тетрафторид циркония, содержащий гафний, в среднюю — насад-

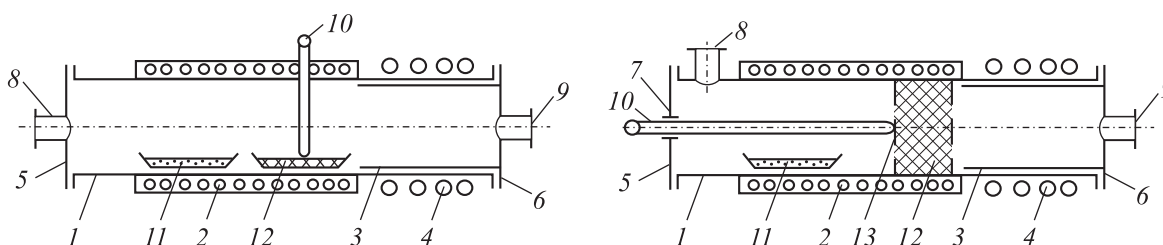


Рис. 2. Схемы лабораторных сублиматоров

1 – реторта; 2 – электропечь; 3 – десублиматор; 4 – охлаждающий змеевик; 5, 6 – крышка; 7 – ввод термодпары; 8 – штуцер входа инертного газа; 9 – штуцер выхода инертного газа; 10 – термодпара; 11 – исходный ТФЦ; 12 – диоксид циркония; 13 – сетка

ку из диоксида циркония, в правой — происходит десублимация продукта. Контроль температуры осуществляется с помощью хромель-алюмелевых термодпар.

В условиях опыта (P, T), обеспечивающих сублимацию ТФЦ, содержащего ТФГ, смесь их паров пропускали над слоем или внутри слоя диоксида циркония. Пары обогащались по тетрафториду циркония, согласно уравнению (1), и десублимировались на охлаждаемой поверхности десублиматора. После окончания процесса и охлаждения аппарата отбирали усредненные пробы с десублиматора и диоксида циркония для определения содержания гафния. Анализ проб на гафний проводили флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом с применением дифференциального рентгеновского анализатора ДАР-3, изготовленного в единичном экземпляре в НИИ интроскопии при Томском политехническом университете. Содержание гафния в исходном тетрафториде циркония изменяли от 0,5 до 20,5 мас.%. Использовали диоксид циркония реактивный марки «Ч» (согласно ТУ 6-09-2486-77 «Цирконий (IV) оксид (цирконий (IV) оксид) чистый»), с содержанием гафния 0,01–0,07 мас.% в виде порошка, состоящего на 85,1 % из фракции до 0,05 мм, 9,5 % — 0,05–0,063 мм, 4,8 % — 0,063–0,1 мм.

Исследовали влияние высоты слоя диоксида циркония на эффективный коэффициент разделения (β), определяемый по формуле

$$b = x_0/y, \quad (2)$$

где x_0 — концентрация гафния в исходном тетрафториде циркония, мас.%; y — концентрация гафния в десублимате, мас.%.

Опыты проводили при температуре слоя диоксида циркония 1030–1038 К и массе исходного тетрафторида циркония 30,0 г.

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что эффективный коэффициент разделения ТФЦ от ТФГ выше при прохождении смеси паров через слой диоксида циркония, чем в случае их пропускания над слоем ZrO_2 (опыты 6 и 7) или простой сублимации (опыт 1). Кроме того, с увеличением высоты слоя диоксида циркония эффективность разделения тетрафторидов циркония и гафния существенно возрастает.

С целью экспериментальной проверки возможности получения данным способом тетрафторида циркония, соответствующего техническим условиям на материал ядерной чистоты (содержание гафния не более 0,01 %), провели ряд опытов, заключающихся в пропускании паров образца ТФЦ массой 40,0 г через слой диоксида циркония и над его слоем при $T = 1073 \pm 5$ К. Результаты проведенных экспериментов графически изображены на рис. 3.

Из данных рис. 3 следует, что достаточно высокую степень очистки ТФЦ от гафния можно

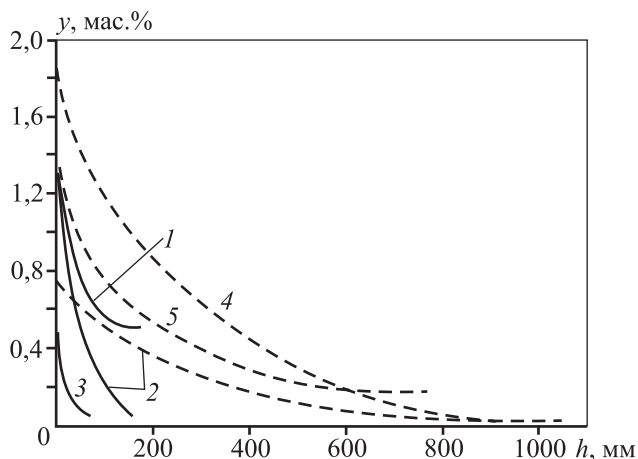


Рис. 3. Изменение содержания гафния в десублимате (y) от суммарной высоты или длины (h)

слоя диоксида циркония при различной в нем исходной концентрации гафния (x_0)

x_0 , мас.%; 2,30–2,50 (1); 0,05–0,07 (2, 3); 0,02 (4); 0,08–1,00 (5)
Штриховые кривые – пропускание паров ТФЦ над слоем ZrO_2 , сплошные – через слой ZrO_2

Таблица 2

Зависимость эффективного коэффициента разделения от высоты слоя диоксида циркония

№ опыта	Высота слоя ZrO ₂ , мм	Концентрация гафния, мас. %		Степень сублимации, %	Эффективный коэффициент разделения
		в исходном ТФЦ	в десублимате		
Простая сублимация					
1	0	1,58	1,20	93,52	1,32±0,18
Пропускание смеси паров через слой ZrO ₂					
2	18	1,58	0,08	96,13	1,98±0,20
3	21	2,17	1,15	97,20	2,09±0,18
4	35	1,01	0,68	97,43	2,96±0,26
5	53	2,01	0,53	98,13	3,79±0,30
Пропускание смеси паров над слоем ZrO ₂					
6	50	2,01	0,82	97,38	1,65±0,10
7	150	2,01	1,05	97,84	2,11±0,12

обеспечить, используя в качестве насадки диоксид циркония с низкой концентрацией гафния. При содержании гафния в диоксиде циркония 2,30–2,50 и 0,8–1,0 мас. % графики зависимостей концентраций гафния в десублимате от высоты (кр. 1, 2 на рис. 3) или длины (кр. 2, 5) слоя имеют горизонтальные участки и дальнейшего снижения концентрации гафния в десублимате не происходит. Это указывает на то, что в системе, при взаимодействии паровой и твердой фаз согласно уравнению (1), устанавливается равновесие. С применением в качестве насадки диоксида циркония с меньшим содержанием гафния доля Hf в десублимате также снижается. Тетрафторид циркония с концентрацией гафния, соответствующей техническим условиям на ZrF₄ ядерной чистоты, получили при использовании диоксида циркония, содержащего 0,02–0,03 мас. % гафния. В зависимости от организации процесса, для получения такого ZrF₄ его пары, изначально содержащие до 2 % гафния, необходимо пропустить через слой диоксида циркония высотой 140–150 мм или над слоем ZrO₂ длиной 1000–1100 мм, а при концентрации гафния 20,5 мас. % требуется увеличение этой длины до 2100 мм.

С целью определения равновесия в системе «смеси паров тетрафторидов циркония и гафния — твердая оксидная фаза» провели эксперименты по взаимодействию этих фаз с достижением значений их равновесных концентраций при различных температурах. При этом коэффициенты разделения рассчитывали по формуле

$$K = \frac{x(100 - y)}{y(100 - x)}, \quad (3)$$

где x — концентрация гафния в оксидной фазе после опыта, мас. %; y — концентрация гафния в десублимате, мас. %.

На рис. 4 графически представлены результаты проведенных опытов. Наблюдаются три вида зависимости концентрации гафния в оксидной фазе от продолжительности пропускания через ее слой паров тетрафторидов циркония и гафния. Для первого вида характерно наличие участка возрас-

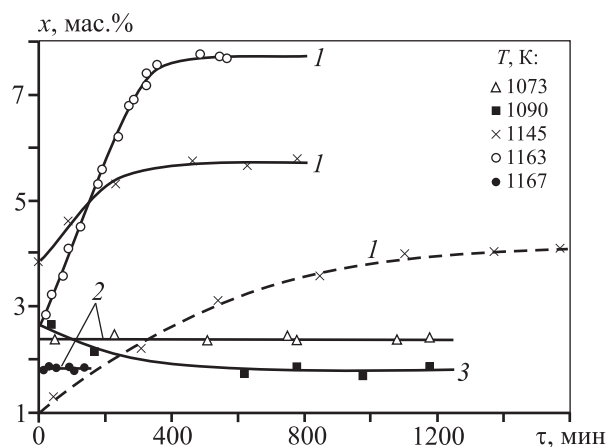


Рис. 4. Зависимость содержания гафния в диоксиде циркония от продолжительности взаимодействия при различных температурах и организации процесса, когда начальная концентрация гафния в диоксиде циркония меньше равновесной (1), равна равновесной (2) или больше ее (3)

Штриховая кривая — пропускание паров через слой ZrO₂, сплошные — над слоем ZrO₂

тания концентрации, что соответствует случаю, когда начальное содержание гафния в диоксиде циркония меньше равновесного (кр. 1). Во втором случае концентрация не зависит от продолжительности взаимодействия фаз (кр. 2) — причиной этого является равенство начальной и равновесной концентраций гафния в диоксиде циркония при данном содержании этого элемента в паре. Третий вид графиков имеет участок снижения концентраций (кр. 3), что происходит вследствие превышения значения начальной концентрации гафния в ZrO_2 над величиной равновесной концентрации этого металла в твердой фазе.

Все кривые на рис. 4 имеют горизонтальный участок, который соответствует состоянию равновесия в системе. Максимальное содержание гафния в оксидной фазе — 7,60±7,74 и 4,06 мас.% — получили при прохождении пара ТФЦ, содержащего 1,77—1,81 и 0,83—1,11 мас.% гафния, над слоем и внутри слоя диоксида циркония соответственно.

По результатам проведенных экспериментов рассчитали равновесный коэффициент разделения в исследуемом интервале температур (1073—1167 К), который составил $4,4 \pm 0,1$.

Выводы

Таким образом, предложен и подтвержден экспериментально безводный способ очистки тетрафторида циркония от гафния [12], заключающийся во взаимодействии пара тетрафторида гафния с диоксидом циркония. В данном процессе равновесный коэффициент разделения в интервале температур 1073—1167 К не зависит от температуры и равен $4,4 \pm 0,1$. Тетрафторид циркония реакторной степени чистоты может быть получен за одну ступень разделения, для чего пары исходного ТФЦ необходимо пропустить или внутри слоя диоксида циркония высотой 140—150 мм, или над слоем длиной 1000—1100 мм.

2-й этап работы

Методика исследований

На следующем этапе работы был разработан и рассчитан технологический каскад [14] для получения ядерно-чистых ТФЦ и ТФГ с содержанием гафния более 99 % за одну ступень разделения при отсутствии технологических отходов и максимальной простоте оборудования.

На рис. 5 показана схема предлагаемого технологического каскада для разделения и обогащения

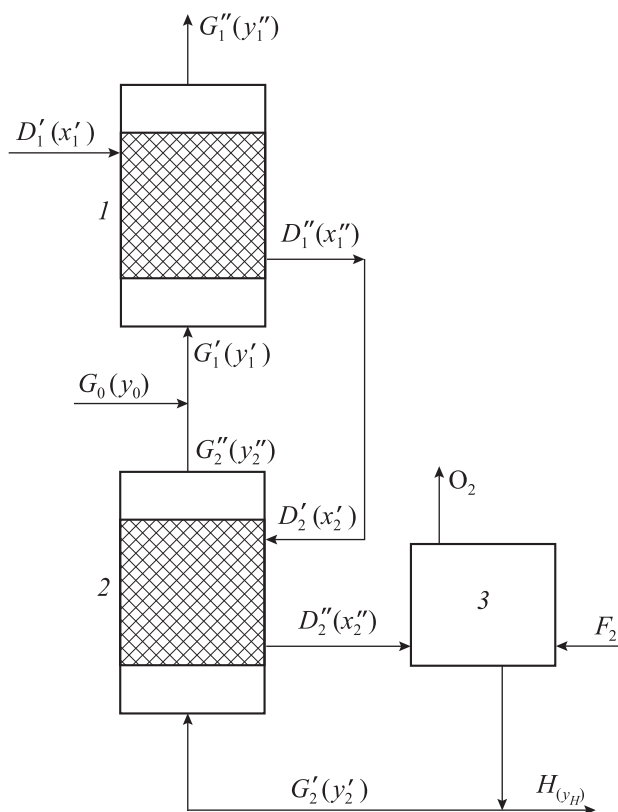


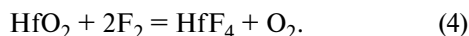
Рис. 5. Схема технологического каскада

- 1 – ступень очистки тетрафторида циркония от гафния
- 2 – ступень концентрирования гафния
- 3 – ступень фторирования
- x – концентрация гафния в диоксиде
- y – концентрация гафния в тетрафториде

тетрафторидов циркония и гафния: поз. 1 — первый контактный аппарат (для очистки тетрафторида циркония от гафния) с насадкой из диоксида циркония с начальным содержанием гафния не более 0,08 мас.%; 2 — второй контактный аппарат (для концентрирования гафния) с насадкой, поступающей из первого аппарата; 3 — аппарат для фторирования насадки после ступени концентрирования.

Направление потоков в каскаде осуществляется следующим образом: исходные ТФЦ и ТФГ в виде парогазовой смеси подают в первый контактный аппарат 1, где исходный ТФЦ контактирует с диоксидом циркония и очищается от ТФГ. Очищенный тетрафторид циркония направляют в десублиматор (на схеме не показан) на улавливание, а диоксид циркония с уже повышенным содержанием диоксида гафния поступает во второй контактный аппарат 2. Здесь происходит концентрирование гафния в насадке при ее взаимодействии с парами тетрафторида гафния, подаваемо-

го из фторатора 3. Затем насадку в виде диоксида гафния направляют в аппарат для фторирования, где она взаимодействует с газообразным фтором до образования тетрафторида гафния:



Часть образовавшегося ТФГ в парообразном состоянии возвращается во второй контактный аппарат, а другая часть является готовым продуктом для получения металлического гафния. Для первоначального запуска каскада в аппарат для фторирования 3 загружают дополнительно произведенный тетрафторид гафния.

Расчет каскада проводили по методике, приведенной в работе [16], со следующими исходными данными:

- 1) движение фаз осуществляют противотоком;
- 2) концентрация гафния составляет, %:
 - в исходном ТФЦ — 2,0;
 - в очищенном ТФЦ — 0,01;
 - в исходном диоксиде циркония — 0,02;
 - в конечном диоксиде гафния — 99,0.

Содержание гафния в потоках каскада определяли из уравнения (3) для расчета коэффициента разделения, массовые потоки всех материалов — из уравнения материального баланса для массообменных аппаратов, при этом расход продуктов выражали через массы металлических циркония и гафния.

Уравнение, отражающее баланс общей массы циркония и гафния на *i*-й ступени, имеет вид

$$G'_i + D'_i = G''_i + D''_i, \quad (5)$$

где G'_i, G''_i и D'_i, D''_i — потоки циркония и гафния, содержащиеся в тетрафториде и диоксиде, поступающие и покидающие каскад соответственно.

Уравнение материального баланса по гафнию имеет вид

$$y'_i G'_i + x'_i D'_i = y''_i G''_i + x''_i D''_i, \quad (6)$$

где y'_i, x'_i, y''_i, x''_i — концентрации гафния в соответствующих потоках, выраженные в массовых долях.

Так как диоксид циркония и тетрафторид гафния вступают в реакцию (1) в эквимольных соотношениях, то можно записать это выражение так:

$$D'_i(1 - x'_i) - D''_i(1 - x''_i) = (G'_i y'_i - G''_i y''_i) A_1 / A_2, \quad (7)$$

где A_1, A_2 — атомные массы циркония и гафния соответственно.

Решая систему уравнений (5)–(7), находим:

1) для первой ступени очистки циркония от гафния, в которой $x'_1 = y''_1$:

$$G'_1 = \frac{1 - x'_1 [1 - (A_1/A_2)]}{1 - y'_1 [1 - (A_1/A_2)]} G''_1, \quad (8)$$

$$D''_1 = \frac{y'_1 - x'_1}{x''_1 - x'_1} G'_1; \quad (9)$$

2) для второй ступени концентрирования гафния, в которой $x'_2 = y''_2$:

$$G'_2 = \frac{1 - y''_2 [1 - (A_1/A_2)]}{1 - y_H [1 - (A_1/A_2)]} G''_2, \quad (10)$$

$$G''_2 = \frac{x'_2 - y_H}{y''_2 - y_H} D'_2, \quad (11)$$

где y_H — концентрация гафния в тетрафториде гафния, очищенном от циркония.

Остальные расходы можно определить по уравнению (5) с использованием уравнений деления потока:

1) для гафниевого концентрата:

$$D''_2 = H + G'_2; \quad (12)$$

2) для тетрафторида циркония:

$$G'_1 = G_0 + G''_1, \quad (13)$$

$$G'_2 = G_0 + G''_2,$$

где G_0 — поток исходного тетрафторида циркония; H — поток готового гафниевого концентрата.

Значения расходов, определенные по уравнениям (5), (8)–(13) и выраженные в отношениях к потоку циркония в очищенном тетрафториде циркония (G''_1), приведены в табл. 3.

Таблица 3
Результаты расчета разделительного каскада

Ступень	G_0	y_0	G'_1	y'_1	G''_1	y''_1	D'_1	x'_1	D''_1	x''_1	H	y_H
Очистка тетрафторида циркония от гафния	0,7816	2,00	1,0098	2,00	1,00	0,02	0,2341	0,02	0,2438	8,22	—	—
Концентрирование гафния	—	—	0,4380	99,00	0,2282	2,00	0,2438	8,22	0,4536	99,00	0,0164	99,00

Выводы

Из результатов расчетов, приведенных в табл. 3, следует, что предлагаемый технологический каскад для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния за одну ступень позволяет получить:

— тетрафторид циркония с содержанием гафния 0,01 мас.% из исходного ТФЦ с концентрацией гафния 2,0 мас.%;

— гафниевой концентрат с содержанием более 99 % гафния.

Заключение

Экспериментально подтверждена и доказана высокая эффективность предложенного сублимационно-сорбционного метода разделения тетрафторида циркония и гафния с использованием диоксида циркония.

С использованием экспериментально определенных параметров процесса разделения рассчитан технологический каскад для получения ядерно-чистых тетрафторидов циркония и гафния за одну ступень. Разделительный каскад является безотходным производством и позволяет утилизировать отходы циркониевого производства.

Литература

1. Всегда вместе (цирконий и гафний). URL: <http://www.xenoid.ru/elements/vsegdavmeste.php> (дата обращения 15.07.2015).
2. *Devillebichot P.G.* Zirconium as a raw material for special glasses // *Glass Technol.* 1983. Vol. 24. No. 3. P. 139—141.
3. *Коцарь М.Л., Моренко О.Г., Штуца М.Г., Ахтонов С.Г., Александров А.В., Зиганшин А.Г., Индык С.И., Кучерявенко Е.Н., Лазаренко В.В., Липидус А.О., Погадаев В.А., Попов А.М.* Получение высокочистых титана, циркония и гафния методом иодидного рафинирования в промышленных условиях // *Неорган. материалы.* 2010. Т. 46. No. 3. С. 332—340.
4. *Коцарь М.Л., Лавриков С.А., Никонов В.И., Александров А.В., Ахтонов С.Г.* Высокочистые титан, цирконий и гафний в ядерной энергетике // *Атомная энергия.* 2011. Т. 11. Вып. 2. С. 72—77.
5. *Волк В.И., Веселов С.Н., Солонин М.И., Жирнов Ю.П., Бутя Е.Л., Волков И.В., Копарулин И.Г., Котрехов В.А., Лосицкий А.Ф., Черемных Г.С., Штуца М.Г.* Способ экстракционного разделения и концентрирования циркония и гафния. URL: <http://ru-patent.info/21/90-94/2190677.html> (дата обращения 15.07.2015).

ния циркония и гафния. URL: <http://ru-patent.info/21/90-94/2190677.html> (дата обращения 15.07.2015).

6. *Дробот Д.В., Лысакова Е.И., Резник А.М.* Избранные главы ХиТРРЭ. Химия и технология циркония и гафния: Учеб. пос. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013.
7. *Шаталов В.В., Коцарь М.Л., Батеев В.Б., Федоров В.Д., Линдт К.А., Мухачев А.П., Шенелев Ю.П.* Получение тетрафторидов циркония и гафния высокой чистоты методом вакуумной сублимации // *Вопросы атомной науки и техники.* 2000. No. 5. С. 25—29.
8. *Русakov И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л.* Фторирование диоксида циркония и циркона элементарным фтором в опытно-промышленных аппаратах // *Хим. технология.* 2013. No. 8. С. 474—479.
9. *Софронов В.Л., Малютин В.М., Буйновский А.С., Соловьев А.И.* Фторидный способ получения циркония и его сплавов из рудного сырья // *Соврем. неорган. фториды: Сб. тр. II Междунар. сибирского семинара ISIF-2006 по химии и технологии современных неорганических фторидов (г. Томск, 11—15 июня 2006 г.).* Томск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2006. С. 295—299.
10. *Roberts S. Shoemaker.* Metallurgical opportunities. Today and tomorrow // *Mining Eng.* 1979. Vol. 26. No. 6. P. 52—54.
11. *Годнева М.М., Мотов Д.Л.* Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971.
12. *Русakov И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л.* Способ очистки циркония от гафния: Пат. 2457265 (РФ). 2012.
13. *Федин А.С., Ожерельев О.А.* Методология исследований сублимационной очистки фторидов // *Изв. вузов. Физика.* 2013. Т. 56. No. 4/2. С. 312—320.
14. *Русakov И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л., Сидоров Е.В.* Технологический каскад для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния: Пат. 2434957 (РФ). 2011.
15. *Sense K.A.* The vapor pressure of zirconium fluoride // *J. Phys. Chem.* 1954. Vol. 58. No. 11. P. 995—996.
16. *Бенедикт М., Пифгорт Т.* Химическая технология ядерных материалов. М.: Атомиздат, 1960.

References

1. Vsegda vmeste (tsirkonii i gafnii) [Always together (zirconium and hafnium)]. URL: <http://www.xenoid.ru/elements/vsegdavmeste.php> (accessed: 15.07.2015).
2. *Devillebichot P.G.* Zirconium as a raw material for special glasses. *Glass Technol.* 1983. Vol. 24. No. 3. P. 139—141.

3. Kotsar' M.L., Morenko O.G., Chtutsa M.G., Akhtonov S.G., Aleksandrov A.V., Ziganshin A.G., Indyk S.I., Kucheryavenko E.N., Lazarenko V.V., Lapidus A.O., Pogadaev V.A., Popov A.M. Poluchenie vysokochistykh titana, tsirkoniya i gafniya metodom iodidnogo rafinirovaniya v promyshlennykh usloviyakh [Production of high-clean titanium, zirconium and hafnium by means of iodide refining technique in industrial environment]. *Neorganicheskaya khimiya*. 2010. Vol. 46. No. 3. P. 332–340.
4. Kotsar' M.L., Lavrikov S.A., Nikonov V.I., Aleksandrov A.V., Akhtonov S.G. Vysokochistye titan, tsirkonii i gafnii v yadernoi energetike [High-clean titanium, zirconium and hafnium in nuclear power engineering]. *Atomnaya energetika*. 2011. Vol. 11. Pt. 2. P. 72–77.
5. Volk V.I., Veselov S.N., Solonin M.I., Zhirnov Yu.P., Butya E.L., Volkov I.V., Koparulin I.G., Kotrekhov V.A., Lositskii A.F., Cheremnykh G.S., Chtutsa M.G. Sposob ekstraktsionnogo razdeleniya i kontsentrirvaniya tsirkoniya i gafniya [Technology of extraction separation and concentration of zirconium and hafnium]. URL: <http://http://ru-patent.info/21/90-94/2190677.html> (accessed: 15.07.2015).
6. Drobot D.V., Lysakova E.I., Reznik A.M. Izbrannye glavy. Khimiya i tekhnologiya tsirkoniya i gafniya [Chemistry and technology of zirconium and hafnium]. Moscow: MITHT, 2013.
7. Shatalov V.V., Kotsar' M.L., Bateev V.B., Fedorov V.D., Lindt K.A., Mukhachev A.P., Shepelev Yu.P. Poluchenie tetrafluoridov tsirkoniya i gafniya vysokoi chistoty metodom vakuumnoi sublimatsii [Production of high-clean zirconium and hafnium tetrafluorides by means of vacuum sublimation technique]. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki*. 2000. No. 5. P. 25–29.
8. Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L. Ftorirovanie dioksida tsirkoniya i tsirkona elementnym ftorom v opyt-no-promyshlennykh apparatakh [Fluorination of zirconium oxide and zircon by means of elemental fluorine in experimental-industrial apparatuses]. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2013. No. 8. P. 474–479.
9. Sofronov V.L., Malyutina V.M., Buynovskiy A.S., Solovyev A.I. Ftoridnyi sposob polucheniya tsirkoniya i ego splavov iz rudnogo syr'ya [Fluoride technique of production of zirconium and its alloys out of crude ore]. In: *Sovremennye neorganicheskie ftoridy [Modern inorganic fluorides]*. The Second Intern. Siberian workshop on advanced inorganic fluorides INTERSIBFLUORINT-2006. Tomsk: Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry (NIIC), 2006. P. 295–299.
10. Roberts S. Shoemaker. Metallurgical opportunities. Today and tomorrow. *Mining Eng.* 1979. Vol. 26. No. 6. P. 52–54.
11. Godneva M.M., Motov D.L. Khimiya ftoristykh soedinenii tsirkoniya i gafniya [Chemistry of zirconium and hafnium fluorides]. Moscow: Nauka, 1971.
12. Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L. Sposob ochistki tsirkoniya ot gafniya [Technique of decontamination of zirconium from hafnium]: Pat. 2457265 (RF). 2012.
13. Fedin A.S., Ozherel'ev O.A. Metodologiya issledovaniya sublimatsionnoi ochistki ftoridov [Research methodology of sublimation purification of fluorides]. *Izv. vuzov. Fizika*. 2013. Vol. 56. No. 4/2. P. 312–320.
14. Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L., Sidorov E.V. Tekhnologicheskii kaskad dlya razdeleniya i polucheniya tetrafluoridov tsirkoniya i gafniya [Technological cascade for separation and enrichment of zirconium and hafnium tetrafluorides]: Pat. 2434957 (RF). 2011.
15. Sense K.A. The vapor pressure of zirconium fluoride. *J. Phys. Chem.* 1954. Vol. 58. No. 11. P. 995–996.
16. Benedikt M., Pifgord T. Khimicheskaya tekhnologiya yadernykh materialov [Applied chemistry of nuclear materials]. Moscow: Atomizdat, 1960.