



УДК 614.841

ВИРОБНИЦТВО ПІРОТЕХНІЧНИХ ПОРОШКІВ ЦИРКОНІЮ НА ДОНЕЦЬКОМУ ХІМІКО-МЕТАЛУРГІЙНОМУ ЗАВОДІ

Леонід Шпильовий, канд. техн. наук, ст. наук. співробітник Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, Україна, E-mail: mineraltech.azov@gmail.com

PRODUCTION OF PYROTECHNIC ZIRCONIUM POWDER AT THE DONETSK CHEMICAL AND METALLURGICAL PLANT

Leonid Shpylovyi Ph.D. technical Sciences, senior researche, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation. M.P. Semenenko, Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine Email mineraltech.azov@gmail.com

ABSTRACT

Abstract. In the conditions of the development of an independent state, there is a need for comprehensive research and rethinking of little-known pages of national history, including the history of industry. Among them, the history of individual enterprises, individual branches of industry, in particular, zirconium production, is relevant and insufficiently studied.

Among the many fields of application of metallic zirconium, the use of its powders occupies a prominent place, primarily in pyrotechnics and ammunition production. The study of the history of the zirconium industry of Ukraine is also relevant in view of the need to draw the attention of government officials and the general public to production and technologies important for ensuring the country's defense capability.

The first enterprise of the rare metal, in particular, zirconium industry of Ukraine, which organized the production of zirconium powders, was the Donetsk Chemical and Metallurgical Plant (DHMZ).

Keywords: zirconium industry, history, Ukraine, zirconium powder, pyrotechnics, Donetsk chemical and metallurgical plant.

Вступ. За часів існування СРСР вся інформація, пов'язана з виробництвом такого важливого, особливо для розвитку військової техніки та атомної енергетики, рідкісного металу, як цирконій, була засекреченою. Звіти про науково-дослідні роботи інститутів, пояснювальні записки до щорічних звітів підприємств про господарську діяльність носили гриф «таємно» і були доступними для вивчення лише обмеженому колу науковців. Дві відомі нам монографії, в яких до певної міри висвітлювалася історія зародження і розвитку цирконієвої промисловості СРСР [1, 2], оприлюднені до 1991 року незначним накладом, та мали гриф «для службового використання». На жаль, в цих роботах інформація про окремі виробництва нерідко наведена без посилання на конкретне підприємство, де вони освоєні. Там, де мова мала б йти про Донецький ХМЗ, найчастіше написано: «...на одному з підприємств». У зв'язку з цим, в окремих публікаціях російських авторів 1990-х та пізніших

років нерідко наводиться недостовірна інформація, перекручуються факти та чітко простежується намагання представити досягнення радянської наукової і інженерної думки в цій галузі, як надбання виключно Росії [3, 4].

Метою цієї розвідки є дослідження внеску Донецького ХМЗ в освоєння технології виробництва порошків металевого цирконію, співставлення етапів його становлення з історією розвитку цього виробництва у світі, а також введення до наукового обігу джерельної бази з цього питання, недоступної багатьом науковцям до цього часу.

У промисловому виробництві порошків цирконію провідне місце займає металотермічне відновлення галогенідів і оксиду цирконію. Як відновники найчастіше використовуються натрій і кальцій [5].

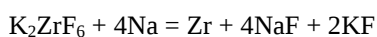
Порошкам цирконію притаманна характерна властивість горіння в кисні повітря (температура самозаймання – 250°C) з великою швидкістю та

практично без виділення диму [6]. При цьому розвивається найвища температура для металевих горючих (4650 °C). При згоранні металевого порошку випромінюється значна кількість світла. Ця особливість дуже широко використовується в піротехніці (виробництво салютів та феєрверків), виробництві хімічних джерел світла, які застосовуються в різних галузях діяльності людини (освітлювальні бомби, ракети, факели). Порошок цирконію застосовують в суміші з окиснювачами (бертолетова сіль) як бездимний засіб в сигнальних вогнях та в запалах, як заміну гримучої ртуті (фульмінату ртуті) та азиду свинцю. Цирконій використовується в якості добавки до багатьох видів ракетного палива; в різних типах зброї, у тому числі артилерії; у виробництві нових видів патронів для стрілецької зброї, для трасуючих куль, бездимного пороху. Порошки цирконію з низькою температурою спалаху та високою швидкістю горіння використовуються в сумішах для капсулів-детонаторів для підриву зарядів.

Історія розвитку промислового методу виробництва порошків цирконію в зарубіжних країнах добре досліджена в роботах [7-9]. Розвиток методів виробництва порошків цирконію розпочалося з відкриття німецьким вченим Мартіном Генріхом Клапротом (1743-1817) у 1789 році оксидів нового елементу в розчині, отриманому після обробки соляною кислотою сплаву циркону з їдким натром. У 1797 році французький хімік Луї Ніколя Воклен (1763—1829) дослідив нову речовину (названу пізніше цирконієм) та детально описав технологію її отримання [4].

Металевий цирконій отримали лише через 35 років після відкриття М.Клапрота. Спроби відновлення оксиду цирконію хімічними способами, випробувані німецьким хіміком Йоганом Бартоломеем Тромсдорфом (Trommsdorff Johann) в 1799 році [7], як і електролітичний метод отримання металевого цирконію, запропонований британським хіміком Гамфрі Деві (Davy H.) (1778—1829) у 1808 році [8], були невдалими. І лише у 1824 році шведський хімік Єнс Якоб Берцеліус (Berzelius J.J.) (1779-1848) виділив цей метал, забруднений домішками, у вигляді чорного порошку [9]. Він прожарював суміш металевого натрію та флуорцирконату калію у невеликій запаяній залізній трубці, яку помістив у платиновий тигель. Після промивки продуктів реакції та висушування чорний порошок містив значну кількість домішок. Вайс (Weiss L.) і Нойман (Neumann E.) в 1910 році знайшли, що за методом Берцеліуса можна отримати металевий цирконій чистотою близько 93,7 %, хоч і забруднений киснем [9].

В основі виробництва порошків, що відрізняються низькою температурою спалахування та високою швидкістю горіння, лежить реакція натрієстермічного відновлення цирконію із гексафлуорцирконату калію:



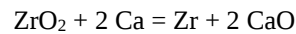
Враховуючи, що питома теплота реакції складає лише близько 1100 кДж/кг шихти, для її ініціювання і забезпечення повного протікання необхідний зовнішній підігрів шихти [5].

Продукти відновлення подрібнюють, солі NaF і KF вилуговують водою, порошок обробляють розбавленою соляною кислотою, промивають водою та просушують. Після промивання продуктів реакції спочатку абсолютним спиртом замість води, а потім розбавленою соляною кислотою, чистота цирконію досягає 98 %.

Промислове застосування процесу відновлення подвійного флуориду цирконію натрієм для отримання порошку цирконію тривало до розробки методу відновлення діоксиду цирконію кальцієм.

Відновлення діоксиду цирконію кальцієм вивчали Ведекінд (Wedekind E.) і Льюїс (Lewis S.), Руфф (Ruff O.) і Брінтцінгер (Brintzinger H.), Кірнан (Kiernan W.P.), Кроль (Kroll W.J.), Ліллієндаль (Lillendahl W.C.) і Рентшлер (Rentschler H.C.) [7-9].

Хімічна взаємодія металевого кальцію з діоксидом цирконію відбувається за реакцією:



Надлишок кальцію сприяє зсуву реакції праворуч, а зниження тиску – ліворуч, через вилучення металевого кальцію за рахунок сублімації. Більш рівномірний хід реакції забезпечується добавкою прожареного хлориду кальцію, який обволікає реагуючі речовини та уповільнює початковий бурхливий хід реакції. Умови рівноваги такі, що ця реакція не приводить до повного вилучення кисню.

Стружку металевого кальцію з надлишком 20-100 % до стехіометричної кількості змішують з діоксидом цирконію і хлоридом кальцію в кульовому млині протягом однієї години. Відновлення проводять у відкритому або закритому тиглі при нагріванні в межах 950-1100 °C. Важливо при цьому запобігати забрудненню атмосферними газами. Реакційну масу подрібнюють, вилуговують кислотою, промивають водою і сушать.

Відомо багато варіантів реалізації цього способу, при яких вміст кисню в металі коливається від 0,3 до 3,0 %, а вміст азоту – від 0,03 % до 1,0 %. Найчастіше отриманий продукт містить забагато кисню, щоб бути ковким. Але він є чудовим матеріалом для використання газопоглинем в електронних лампах, а також для піротехнічних цілей і в порошковій металургії.

Відновлюючи кальцієм діоксид цирконію, отримують порошок цирконію цього металу із значним (більше 0,5 %) вмістом кисню.

Металевий цирконій можна отримати також іншими методами, зокрема відновленням тетрахлориду цирконію натрієм. Ламберт, Хагельстон і Хатчисон (Lambert F. J., Hagelston P. J., Hutchison R. O.) отримали цирконій відновленням тетрафлуориду цирконію

металічним кальцієм з добавкою йоду, який забезпечував виділення додаткового тепла [7].

Таким чином, відомо кілька методів отримання порошків металевого цирконію, придатних для організації їх промислового виробництва. Хімічні сполуки з флуором, особливо флуорциконати, менше гідролізуються, ніж хлориди, і їх легше очистити від домішок кисню. Відновлюючи флуорцирконат калію натрієм, отримують порошок цирконію. Це один з перших способів виробництва порошку цирконію, освоєних промисловістю. Ще до Другої світової війни Німеччина мала розвинуте виробництво цирконієвої продукції, щорічно виробляючи з імпоротної сировини кілька тонн порошків цирконію, а також технічні і реактивні солі цирконію. На той час в іноземній літературі, переважно американській, були описані способи виробництва порошків цирконію для військової промисловості, де вони використовувалися як прискорювач горіння пороху [7]. Було отримано багато патентів, в основному в США, армія якої вже використовувала на той час детонатори (запали), що містили циркон [7, 9].

Ще в 1937 році *Гиредмет* отримав від радянської розвідки інформаційні матеріали по цирконію (переклад з англійської) разом із зразками матеріалу, з якого був виготовлений реактор для виробництва порошку цирконію. Ці матеріали були використані інститутом при розробці способів виробництва порошків цирконію металотермічним відновленням його сполук в спеціальному реакторі. Прикладені зразки піддали аналізу в інституті № 13 Народного комісаріату оборонної промисловості (НКОП). Аналіз стружки металу, з якого був виготовлений тигель для відновлення цирконію, показав, що відновлення можна проводити навіть в сталевих тиглях [10].

8 квітня 1939 року начальник *Главредмет* Горлов В.І. направив лист до Ради Народних Комісарів СРСР, в якому доповів керівництву країни про використання інститутом інформаційних матеріалів по цирконію для розробки технології виробництва деяких видів цирконієвої продукції, зокрема порошку цирконію, феросилікоцирконію, солей цирконію (ZrO_2 , K_2ZrF_6) [10].

З початком розробок Маріупольським цирконовим рудоуправлінням (МЦРУ) родовища циркону у Волноваському районі Донецької області та організації виробництва цирконового концентрату в СРСР розпочалися науково-дослідні роботи по створенню нових для країни видів цирконієвої продукції [2].

У роботі [11] описані досліді з отримання порошку цирконію, проведені в 1938 році в інституті *Гиредмет*. На той час інститут вже мав укрупнену установку для виробництва порошку металевого цирконію. За розробленою технологією гідрооксид цирконію, вироблений на дослідному заводі інституту, розчинявся на холоді в розбавленій плавиковій кислоті. З отриманого розчину шляхом приливання гарячого розчину

флуористого калію осаджували сіль K_nZrF_m . Для переведення цієї солі в гексафлуорцирконат калію K_2ZrF_6 її розчиняли у воді та піддавали повторній перекристалізації без упарювання (з метою отримання лише найбільш чистої фракції). Отримана сіль відновлювалася металевим натрієм в герметичних залізних тиглях циліндричної форми у печі при 1100 °С. Але якість порошку була незадовільною. Тому, за аналогією з танталом, автори змінили спосіб металотермічного відновлення цирконію: у відкритий тонкостінний залізний тигель шарами завантажували металевий натрій, флуорцирконат калію та хлористий натрій (кухонну сіль). Зверху тигель засипали товстим шаром кухонної солі для запобігання окисненню отриманого цирконію. Тигель розігрівали знизу полум'ям газоповітряного пальника до температури 650-700 °С. Реакція при цьому проходила бурхливо і самоплинно, по всій висоті тигля. Порошок був набагато кращої якості.

Саме ця технологія виробництва порошку цирконію й була пізніше закладена в проект цеху для Маріупольського цирконового рудоуправління.

У 1939/1940 роках в *Гиредмете* перевірили й інший відомий спосіб отримання металевого порошку цирконію – відновленням діоксиду цирконію кальцієм, а також способи виробництва різних сполук цирконію – азотнокислого, сірчаноокислого, хлороксиду і флуорцирконату калію. Ці роботи [12] виконувалися в лабораторії цирконію.

Але до Другої світової війни налагодити промислове виробництво порошків цирконію в СРСР не вдалося.

Після повоєнного відновлення об'єктів Маріупольського цирконового рудоуправління (МЦРУ) та введення підприємства в експлуатацію в жовтні 1947 року планувалося вже до кінця року організувати випуск порошку цирконію натрієвим металотермічним відновленням флуорцирконату калію (ФЦК) для заміни імпортного американського порошку цирконію, який використовувався в нашій країні для виробництва анодних ламп М-600 [13].

Цех з виробництва порошку металевого цирконію ввели в експлуатацію 13 січня 1948 року [14].

Але використання гідрооксиду цирконію в якості вихідної сировини для виробництва порошку виявилось нераціональним, так як розчинення його у плавиковій кислоті дає дуже бідні розчини – з вмістом флуористого цирконію лише 30-40 г/л. Заміна гідрооксиду на діоксид цирконію за пропозицією директора рудоуправління Маркова М.В. дозволяла отримувати більш концентровані розчини (350-380 г/л) [13]. Малораціональним та економічно невигідним було в запропонованій інститутом технології введення операції перекристалізації технічного флуорцирконату калію. За пропозицією начальника цеха Забеліна А.А. [13] стали використовувати так званий

експериментальний флуорцирконат, для отримання якого витрачалося на 50 % менше дорогої плавикової кислоти. У цьому випадку необхідність в проведенні операції перекристалізації відпадала.

До травня 1948 року в цеху № 3 рудоуправління йшло освоєння технології виробництва порошку цирконію. В червні-місяці випустили **перші 25 кг продукції**. Та необхідної якості порошку досягли лише у серпні. До кінця року виробили 337,69 кг порошку металевого цирконію з середнім вмістом цирконію в продукції 91,9 %.

У 1949/1950 роках виробництво порошку цирконію за натрійтермічною технологією продовжувалося [15]. До кінця 1950 року цехом вироблено 217,289 кг металевого цирконію, але лише 65,272 кг його відповідало вимогам МПТУ 2546-50.

Порошок цирконію в 1950 році мав обмежений збут. Це пояснювалося, зокрема, і його високою вартістю. Використовувався порошок лише для дослідних цілей в спеціальних галузях промисловості. Головними споживачами порошку цирконію в цей час були інститути АН України, та російські *НИИ-6, ВАМИ, ГСКБ-47*.

Одночасно з випуском продукції за основною, натрійтермічною технологією, освоювалася нова, кальційтермічна технологія виробництва цирконієвих порошків високої чистоти. Освоєння цієї технології розпочато в березні 1951 року, разом з бригадою спеціалістів *Гиредмет*.

Згідно розробленої технології шихту для виробництва порошку цирконію відновленням його оксиду кальцієм готували з діоксиду цирконію, хлористого кальцію та металевого кальцію. Кальцій очищався дистиляцією. Хлористий кальцій додавали, щоб при його розтопленні створити кращий контакт між металевим кальцієм і діоксидом цирконію. Це прискорює реакцію і сприяє утворенню більш грубих частинок металу. Надлишок кальцію складає 25-40 % від необхідного за стехіометричною реакцією. Кількість хлористого кальцію не перевищує 50 % від маси утвореного оксиду кальцію та коригується в залежності від вимог до крупності порошку. Для забезпечення повноти протікання реакції необхідний надлишок кальцію. Тепла реакції недостатньо для позапічного процесу і тому його проводять із зовнішнім нагрівом.

Відновлення проводили в герметичному реакторі (тиглі) з нержавіючої сталі, заповненому аргоном, при температурі 1000-1100 °С. З охолодженого реактора вилучали реакційну масу, яку після подрібнення обробляли водним розчином соляної кислоти. Промитий водою порошок цирконію висушували у вакуумі при 40-50 °С [16]. Цей метод виробництва є більш простим, та в той же час забезпечує випуск продукції з вмістом цирконію 98-99 %. Разом з тим, вміст заліза і кальцію в продукції, а також крупність порошку значно перевищували технічні

вимоги з боку заводів Міністерства промисловості засобів зв'язку.

З перших дослідів стало зрозумілим, що запропоновані інститутом тиглі для відновлення цирконію діаметром 68 мм та висотою 185 мм придатні лише для дослідних робіт. Іншим негативним моментом цієї технології була необхідність проведення відновлення в герметичних (заварених) сталевих реакційних тиглях. За пропозицією Забеліна А.А. було випробувано відновлення шихти в тиглях діаметром 152 мм з верхньою засипкою оксиду кальцію. Перевірка показала, що в негерметичних тиглях якість продукції залишається високою, а сама робота стає безпечнішою, продуктивнішою, та менш трудомісткою.

Для зниження вмісту заліза до 0,05 % фахівці підприємства запропонували застосувати для відновлення високочистий металевий кальцій.

В порядку освоєння кальційтермічної технології цехом вироблено в 1951 році 29,356 кг порошку цирконію високої чистоти (98,6 %) [16].

У 1952 методом натрійтермії виробили 330,047 кг порошку цирконію з середнім вмістом цирконію в металі 94,11 %. Але через відсутність подальшого попиту виробництво металу натрійтермічним відновленням флуорцирконату калію на певний час зупинилося [17].

У серпні-вересні 1954 року провели досліді по відновленню металевим натрієм гексафлуорцирконату калію (ФЦК), отриманого методом спікання концентрату з кремнієфлуористим калієм [18]. ФЦК сушили при 200 °С протягом 6-8 год; натрій використовували марки «хч». Флюс (NaCl) прожарювали при 600-650 °С, після чого мололи у кульовому млині до крупності 0,044 мм, та добавляли в шихту в кількості 15 % до маси ФЦК. Шихту завантажували в сталевий реакційний тигель (станок). Натрій розміщували пошарово в суміші солей (3 шари). Надлишок натрію в шихті складав 20 % по відношенню до стехіометрично необхідного за реакцією. Тигель з шихтою поміщали в реторту-реактор із нержавіючої сталі та закривали кришкою з патрубком, яким внутрішній об'єм реторти поєднувався з атмосферою. Реторту опускали в розігріту до 750-800 °С піч та витримували певний час, необхідний для протікання реакції.

Досліді показали, що температура відновлення гексафлуорцирконату має бути піднята до 800-850 °С. Витримка при цій температурі була збільшена з 30 хвилин до однієї години, в порівнянні з тривалістю витримки при відновленні пентафлуорцирконату, отриманого через плавикову кислоту.

У результаті проведених дослідів отримано і відправлено *НИИ-6* для випробування 5,27 кг порошку металевого цирконію, який відповідав вимогам МПТУ 2545-50. При незначній зміні попередньої технології тепер можна було з K_2ZrF_6 , отриманого методом спікання концентрату з кремнієфлуористим калієм, виробляти порошок

цирконію, що відповідав вимогам нормативних документів.

Ще в першому півріччі 1952 року завершилося освоєння кальційтермічної технології виробництва порошку цирконію [17]. В липні виробили 108 кг порошку необхідної якості. Виробництво здійснювалося під час дослідних робіт в першому півріччі у негерметичних тиглях (циліндрах). Цим методом отримано 248,556 кг металу. Вміст основної речовини досягав 99,4 %. Домішки були в межах норм.

У другій половині липня разом розпочато виробництво порошку цирконію в герметичних (заварених) тиглях. Отриманому продукту присвоєна марка М-41. До кінця року вироблено 936,098 кг з середнім вмістом 99,38 %, вилучення цирконію – 75,78 % [17].

У грудні 1953 року під маркою М-43 випустили **першу партію (17,761 кг) порошку із зниженим вмістом гафнію (0,17 %)**. Металевий цирконій без домішок гафнію був необхідним для виробництва оболонок ТВЕЛів та інших конструкційних елементів ядерного реактора [19]. Порошок виробили з діоксиду цирконію, очищеного від гафнію на спеціально створеній дослідній установці.

У зв'язку з наміченими планами розширення випуску продукції М-41 необхідно було перейти з відновлення діоксиду цирконію в тиглях більшого діаметру. Провели досліді по відновленню діоксиду цирконію металевим кальцієм в тиглях діаметром 152 мм та висотою 350 мм нової конструкції, з ущільненою шихтою. В реакційних роз'ємних тиглях металева кришка приварювалася безпосередньо до фланців. Тривалість операції відновлення складала 1,5 години [18]. Порошок цирконію повністю відповідав вимогам ЦМТУ 3145-52. Вміст основної речовини – 99,6 %, домішки заліза – 0,013...0,022 %.

3 грудня цех повністю перейшов на роботу в реакційних роз'ємних тиглях. При плані 200 кг порошку на добу тепер потрібно було набивати лише 4 тиглі замість 28, що давало можливість збільшити продуктивність дільниці в два рази.

Згідно Постанови Ради Міністрів СРСР від 11.02.54 р. за № 259-124 сс Маріупольське цирконове рудоуправління виробило у цьому році **101 кг порошку з вмістом цирконію 99,7 % та 0,11...0,023 % гафнію** з діоксиду цирконію, отриманого методом хроматографії і методом дрібної кристалізації флуорцирконату калію [18].

Ще 654,436 кг порошку цирконію з вмістом металу 92,92 % (**марка № 334**) виробили з флуоцирконату калію.

У 1956 році освоїли серійний (промисловий) випуск порошку цирконію, очищеного від гафнію (**вміст гафнію – 0,02-0,03 %**). Вихідною сировиною для виробництв слугував очищений від гафнію діоксид цирконію, вироблений на напівпромисловій установці.

Та все ж технологія виробництва порошку № 334 залишалася нестабільною, незважаючи на деяку стабілізацію якості флуорцирконату. Різко зросла тривалість відмивання порошку М-334

дистильованою водою від флуор-йону. Рудоуправлінням проведені досліді по відмиванню флуор-йону в порошках 10 %-им розчином реактивного аміаку, чотирикратною аміачною репульпацією. Тривалість відмивки значно скоротилася [20].

У 1956 році розпочали досліді по збільшенню загрузки циліндрів **натрійтермічного виробництва**. Перші позитивні результати по відновленню натрійтермічної шихти зі збільшеним навантаженням циліндра отримали в третьому кварталі 1957 року. Вдалі випробування на підприємстві провели також по відновленню натрійтермічної шихти з меншими питомими витратами відновлювача – металевого натрію. Новий склад шихти впровадили у виробництво.

Технологія виробництва і в наступному, 1958 році, залишалася нестабільною. При одних і тих же режимах отримували продукцію з різним вмістом цирконію, та різною крупністю порошку. Дисперсність порошку при подрібненні спека в кульовому млині не відповідала технічним умовам. Тому порошок додатково молотся у фарфоровому млині, що значно знижувало температуру спалаху металу [21].

Фахівці заводу доклали зусиль для вдосконалення як самої технології виробництва, так і технологічного обладнання. Так, проводилися досліді по відмиванню порошку цирконію від кальцію, по відновленню шихти в циліндрах із запобіжними (скидними) клапанами. В кінці року завершили досліді по відновленню шихти зі збільшеним завантаженням реакційних тиглів у натрійтермічній технології. Результати також були задовільними. Ще в лютому у виробництві кальційтермічного порошку закінчили досліді по промиванню порошку 5 %-им розчином реактивної соляної кислоти замість гарячої обробки 18 % реактивною кислотою. Новий спосіб впровадили у виробництво [21].

У 1961-62 роках завод переробляв ФЦК технічний, діоксид цирконію чистий та очищений від гафнію, і випускав металевий порошок цирконію натрійтермічний марок № 334 та «С», та кальційтермічний порошок цирконію марок М-41 і М-43.

У 1963 році через відсутність збуту виробництво порошку кальційтермічним методом повністю зупинили [22]. В наступні роки цех виробляв лише натрійтермічний порошок «С». Відновити виробництво порошку цирконію кальційтермічним методом вдалося лише у 1969 році.

У 1965 році спільно з *Гуредмет* провели значну роботу по підвищенню температури спалаху і тривалості горіння порошку «С». В технологію внесли зміни, які забезпечували якість продукції, що відповідала вимогам споживачів.

У цьому році провели дослідні роботи по відновленню порошку «С» у циліндрах, об'єднаних в пакети по 4 шт., у великих печах. Після підбору температурного режиму технологію впровадили у виробництво [23].

На прохання Краснозаводського хімічного заводу (м. Краснозаводськ, Московська обл.), який спеціалізувався на виробництві піротехнічної продукції, провели дослідні роботи з отримання порошку цирконію швидкого горіння.

Дослідну партію передали заводу на випробування.

У 1966 році виробничі потужності складали 7 т/рік. В 1966/1967 роках попит на порошок цирконію швидкого горіння різко зріс, та все ж виробничі потужності залишалися наполовину незавантаженими [24].

У 1968 році завод спільно з *Гуредмет* проводив по заказу підприємства п/я А-1928 (м. Загорськ, Московська обл.) науково-дослідну роботу по фракційному розділенню порошку цирконію [25]. Це підприємство Міністерства хімічної промисловості СРСР виробляло тверде паливо для ракетної техніки. Науково-технічне співробітництво, яке розпочалося у цьому році між підприємствами та інститутом, було досить тривалим і продовжувалося до 1984 року.

У 1969 році виробництво кальційтермічного порошку цирконію М-41 на ДХМЗ відновили. Випустили також партію порошку М-43, очищеного від гафнію – 45,2 кг [26].

На початку 1970-х років у зв'язку з планами розширення виробництва порошку «С» дослідження по технології виробництва цирконієвих порошків на Донецькому ХМЗ продовжилися. Необхідність проведення цих робіт була зумовлена, насамперед, зростанням вимог традиційних споживачів до властивостей і якості порошків. З'явилися і нові сфери застосування цієї продукції. У відповідності до запиту піротехніків в технічні вимоги на порошки були введені нові показники (наприклад, питома поверхня порошку, вміст водню в ньому). Число марок порошку, які випускалися підгалуззю, зросло з двох (у 1973 році) до восьми (в другій половині 1970-х років) [5]. Порошки відрізнялися температурою самозаймання, вмістом основної речовини, гранулометричним складом і питомою поверхнею. Величина цих параметрів регулювалася в процесі металотермічного відновлення.

За технологічним регламентом *Гуредмет* були виготовлені дослідні партії дрібнодисперсних малогазових порошків цирконію, які успішно пройшли випробування на підприємстві п/я А-1928 [27].

Розроблена технологія кальційтермічного виробництва порошків цирконію з різною питомою поверхнею та зниженим вмістом водню в 1976 році перевірялася та відпрацьовувалася в дослідно-промислових умовах ДХМЗ. На ці порошки були розроблені технічні умови [28].

У 1977 році для підприємства п/я А-1928 виготовили в рамках науково-дослідної роботи промислові партії порошку марок ПЦрК-1 і ПЦрК-2 з питомою поверхнею 1500-2000 см²/г [29], які відповідали ТУ 48-4-234-76.

Основні характеристики порошку згідно вимог ТУ 48-4-234-76 [28]:

вміст фракції плюс 0,05 мм – не вище 0,5 %;

вміст активного цирконію 96...97 %;

вміст Fe – не вище 0,085 %;

вміст Cl – не вище 0,003 %;

вміст F – не вище 0,01 %;

вміст H₂ – не вище 0,2 %;

вміст C – не вище 0,25 %;

вміст Ca – не вище 0,15 %;

вміст води – не нижче 14 %;

вміст O₂ – не вище 0,08 %;

вміст N₂ – не вище 0,004 %;

вміст Al – не вище 0,75 %;

вміст Ti – не вище 0,1 %.

У 1978 році отримали дослідні партії натрійтермічного порошку з вмістом 50-58 % фракції мінус 10 мікрон шляхом його помелу у кульовому млині стальними та дунітовими кулями, та наступною кислотною обробкою. Вміст цирконію у порошок після кислотної обробки зріс на 2 % (абс.). Донецький ХМЗ перейшов на випуск промислових партій порошку ПЦрН з питомою поверхнею 1500-1900 см²/г та 1900-2500 см²/г згідно ТУ 48-4-376-76 [30].

Основні характеристики порошку згідно вимог ТУ 48-4-376-76 [31]:

вміст фракції мінус 0,01 мм – 44...58 %;

вміст фракції 0,01...0,02 мм – 20...47 %;

вміст фракції 0,02...0,05 мм – 10...22 %;

вміст фракції плюс 0,05 мм – не вище 0,5 %;

вміст цирконію 93...94 %;

вміст Fe – не вище 0,3 %;

вміст Cl – не вище 0,003 %;

вміст F – не вище 0,01 %;

вміст H₂ – не вище 0,2 %;

вміст C – не вище 0,25 %;

вміст Ca – не вище 0,15 %;

вміст Mg – не вище 0,15 %;

вміст води – не нижче 14 %.

Науково-виробнича співпраця Донецького ХМЗ з *Гуредмет* і підприємством п/я А-1928 продовжувалася до 1984 року. У цьому році за нарядом Всесоюзного об'єднання «Союзредмет» інститут виконав для ДХМЗ останню науково-дослідну роботу по технології цирконієвих порошків: «Модернізація технології виробництва кальцій- і натрійтермічних порошків цирконію в зв'язку з розширенням їх виробництва» [32].

Але розширення виробництва на Донецькому ХМЗ не відбулося. Хіба що зросло дещо виробництво натрійтермічних порошків.

Виробництво цирконієвих порошків на ДХМЗ (табл. 1) продовжувалося до 1991 року [33]. З розпадом СРСР виробництво порошків зупинили. Довгий час ці порошки зберігалися на складах Держрезерву України, які знаходилися на території заводу. Після закінчення встановленого терміну зберігання їх властивості перевірялися відділом технічного контролю. В разі відповідності технічним умовам порошки знову упаковувалися в спеціальну тару та відвантажувалися споживачам.

Останні 30 т цирконієвих порошків, які зберігалися на складах державного резерву на території заводу, на початку 2000-х років були утилізовані шляхом спалювання.

Рік	Порошки кальційтермічні			Порошки натрійтермічні		
	марка та обсяги виробництва, кг	вміст металу, %	вилучення, металу, %	марка та обсяги виробництва, кг	вміст металу, %	вилучення, металу, %
1948	-	-	-	337,69	91,90	32,10
1949	-	-	-	510,21	93,50	40,85
1950	-	-	-	217,29	93,20	55,70
1951	29,40	98,60	-	186,28	93,23	61,25
1952	1256,82	99,64	76,68	330,05	94,10	69,60
1953	2022,00 М-41 17,00 М-43	99,64 -	84,29 -	-	-	-
1954	2069,00 М-41 101,00 М-43	99,60 -	87,30 -	106,20	92,70	67,60
1955	7035,04 М-41 180,47 М-43	99,60 99,62	88,50 74,90	645,44 (№ 334)	92,92	66,57
1956	1918,70 М-43 7381,40 М-41	99,60 99,60	75,00 90,20	1 092,09 (№ 334)	92,40	69,90
1957	2862,20 М-41 6755,51 М-43	99,50 99,60	94,70 79,93	1178,67 (№ 334)	92,49	74,56
1958	6268,97 М-41 7564,94 М-43	99,52 99,55	95,50 87,40	1026,42 (№334)	92,47	79,10
1959	13798,20 М-43 5515,94 М-41	99,67 99,53	86,20 95,70	552,23 (№334)	92,90	80,00
1960	5800,00 М-41 10201,40 М-43	99,50 99,70	96,00 91,20	1218,11 (№334)	92,60	80,20
1961	5954,62 М-41 7594,14 М-43	99,50 99,70	92,50 92,37	1933,64 «С»	93,30	80,90
1962	2707,12 М-43 12028,50 М-41	99,70 99,50	92,50 92,50	2830,75 «С»	93,20	81,00
1963	2677,72 М-43 10015,54 М-41	99,70 99,50	92,50 92,60	4011,54 «С»	93,50	81,20
1964	-			7217,49 «С»	93,50	83,50
1965	-			7012,73 «С»	93,40	84,20
1966	-			3002,62 «С»	93,40	84,20
1967	-			3508,90 «С»	93,50	85,00
1968	-			7016,60 «С»	93,40	86,20
1969	5924,00 М-41	99,50	92,70	6500,00 «С»	93,50	86,64
1970	6330,00 М-41	99,50	92,72	7300,00 «С»	93,70	87,76
1971	6000,00 М-41	99,50	93,34	9810,00 «С»	93,70	88,59
1972	6413,50 М-41	99,50	93,30	12000,00 «С»	93,50	88,80
1973	7750,00	99,50	93,30	18000,00 «С»	93,50	88,80
1974	7943,00	99,50	93,70	18000,00 «С»	93,40	89,10
1975	11184,00	99,50	94,00	20003,00	93,70	90,80
1976	12002,00	99,50	94,00	20000,00	93,50	93,00
1977	12850,00	99,50	94,00	21600,00	93,30	93,00
1978	14036,50	99,50	94,00	14011,00	93,30	93,00
1979	13050,00 42,00 (порошок дрібнодисперсний)	99,50 -	94,00 -	12700,00	93,60	93,00
1980	12103,70	99,50	94,00	12500,00	93,40	93,10
1981	14737,60	99,50	94,10	12155,50	93,40	93,20

1982	16018,40	99,50	94,10	14013,00	93,40	93,40
1983	15010,70	99,50	94,20	18000,00	93,70	93,40
1984	15000,00	99,50	94,30	26000,00	93,60	93,50
1985	8304,6 (ПЦрК-1)	99,50	94,40	2690,90 (ПЦрН-А)	93,70	93,50
	2330,0 (ПЦрК-3)	99,50	94,40	5329,10 (ПЦрН-Б)	93,50	93,50
	1365,4 (ПЦрК-1М)	99,50	94,40	8980,00 (ПЦрН-В)	93,20	93,50
1986	12500,00	99,50	94,40	21000,00	93,50	93,50
1987	14000,00	99,50	94,40	28009,00	93,60	93,50
1988	12300,00	99,50	94,40	31470,00	93,60	93,50
1989	15694,50	99,50	94,40	17200,60	93,90	93,50
1990	10990,00	99,50	94,40	6800,00	93,70	93,50

В Росії виробництво натрійтермічних порошків за аналогічною технологією створено лише в період 2001-2011 років [34]. Фактично була відтворена технологія, яка існувала на ДХМЗ.

Значний внесок у вдосконалення технології та організацію виробництва порошків цирконію внесли фахівці Донецького ХМЗ – Забелін А.А., Попов М.І., Количев О.В., Арсентьев В.І., Максимов А.П., Шумейко О.А., Шершньов М.Г., Макалкина О.Ф. Керівник науково-дослідної лабораторії ДХМЗ, канд. техн. наук Максимов А.П. був призначений у 1974 році Головним спеціалістом СРСР з питань виробництва та застосування порошків цирконію.

ВИСНОВКИ

1. Промислове виробництво піротехнічних порошків цирконію в Україні та СРСР вперше освоєно на Донецькому хіміко-металургійному заводі в кінці 1940-х – початку 1950-х років. Завод тривалий час був єдиним в колишньому Радянському Союзі виробником таких порошків.

2. Ліквідація виробництва піротехнічних порошків в Україні сприяла організації аналогічного виробництва в Росії на початку ХХІ ст.

3. Відновлення виробництва порошків цирконію в Україні є доцільним в умовах військового протистояння агресору, сприятиме розширенню номенклатури вітчизняного виробництва боєприпасів, зростанню обороноспроможності нашої держави.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Сажин Н.П. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов. М., 1967. – 136 с.
2. Бочкарев Э.П. Организация промышленности редких металлов в СССР и этапы развития ин-та

Гиредмет. С.8-23. Сб. статей «Гиредмет на службе научно-технического прогресса» М. - 1981 . 324 с. Для служ. пользования. Ротапринтный цех Гиредмета.

3. Решетников Ф.Г. Разработка технологии получения металлического циркония // ВНИИНМ – 50 лет!. – Т.1. – 1995. – С. 275-281.

Цегельник Э. Таинство химических превращений. 2004 г., Издательство: Ижевская республиканская типография, г. Ижевск, 240 с. Металлургия циркония и гафния / Барышников Н.В., Гегер В.Э., Денисова Н.Д. и др.; Под ред. Нехамкина Л.Г. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.

6. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М., Машиностроение, 1973. – 320 с.

7. Миллер Г.Л. Цирконий. Пер. с англ. – М., ИИЛ. – 1955. – 392 с.

8. Блюменталь У.Б. Химия циркония. Пер. с англ. – М., ИИЛ. – 1963. – 341 с.

9. Металлургия циркония. Под ред. Б. Ластмена и Ф. Керза. Пер. с англ. – М., ИИЛ. – 1959. – 419 с.

10. РГАЭ, 7794, оп.5, од. зб. 140.

11. Игнатченко С.М., Венедиктов Л.М., Рейфман М.Б. К вопросу о получении порошкообразного металлического циркония из советских цирконосодержащих руд // Редкие металлы. – М., 1939. – С. 35.

12. Вакс, Пепеляева, Ведяшкина Л.А. Науч. тр-ды Гиредмета, М., 1959, т.1. – С. 515-533.

13. Звіт ДХМЗ за 1947 р. інв. № 29 Мариупольское цирконовое рудоуправление.

14. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности Ждановского цирконового рудоуправления за 1948 год. 1949. Инв. №30 .

15. Объяснительная записка о хозяйственно-финансовой деятельности Ждановского цирконового рудоуправления Главвольфрамредмета за 1950 год. 1951. – 150 с. Инв. № 32

16. Ждановское цирконовое рудоуправление. Объяснительная записка к годовому отчету Ждановского цирконового рудоуправления по основной деятельности за 1951 год. 1952. – 148 с. № 33.
17. Ждановское цирконовое рудоуправление. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1952 год. 1953. – 123 с. № 34.
18. Ждановское цирконовое рудоуправление. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1954 год. 1955. – 122 с. № 36.
19. Вакс А.Ш., Ведяшкина Л.А., Боровицков Е.Н. Разработка технологии получения компактного циркония, удовлетворяющего новым техническим требованиям: Отчет о НИР / Гиредмет. – М. – 1955. – 162 с.
20. Ждановское цирконовое рудоуправление. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1956 год. 1957. – 155 с. № 38.
21. Пояснительная записка к годовому отчету за 1958 год по основной деятельности. ДХМЗ. – Донское. – 245 с. № 40.
22. Донецкий ХМЗ. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1963 год. Донское, 1964. – 186 с. № 45.
23. Донецкий ХМЗ. Объяснительная записка и закрытые формы отчетности к годовому отчету по основной деятельности за 1965 год. Донское, 1966. – 181 с. № 96.
24. Донецкий ХМЗ. Объяснительная записка и закрытые формы отчетности к годовому отчету по основной деятельности за 1967 год. Донское, 1968. – 249 с. № 118.
25. Донецкий ХМЗ. Объяснительная записка и закрытые формы отчетности к годовому отчету по основной деятельности за 1968 год. Донское, 1969. – 179 с. № 124.
26. Донецкий ХМЗ. Пояснительная записка и закрытые формы отчетности к годовому отчету по основной деятельности за 1969 год. Донское, 1970. – 148 с. Инв. № 134.
27. Донецкий ХМЗ. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1975 год. Донское, 1976. – 108 с. Инв. № 200.
28. Порошок циркония кальциетермический ПЦрК1, ПЦрК2. Технические условия 48-4-234-76 . Минцветмет СССР.
29. Донецкий ХМЗ. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1977 год. Донское, 1978. – 146 с. Инв. № 240.
30. Донецкий ХМЗ. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1978 год. Донское, 1979. – 168 с. Инв. № 241.
31. Порошок циркония натриетермический ПЦрН. Технические условия 48-4-234-76 . Минцветмет СССР.
32. Донецкий ХМЗ. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1984 год. Донское, 1984. – 105 с. Инв. № 339.
33. Донецкий ХМЗ. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1990 год. Донское, 1991. – 59 с. Инв. № 418.
34. Орлов В.М., Федорова Л.А. Получение порошка циркония натриетермическим восстановлением из фтороцирконата калия // Химическая технология. – 2004. – № 7. – С. 26-29.

ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

В умовах розбудови незалежної держави виникає потреба всебічного дослідження та переосмислення маловідомих сторінок вітчизняної історії, у тому числі історії промисловості. Серед них актуальною і недостатньо вивченою є історія окремих підприємств, окремих галузей промисловості, зокрема, виробництва цирконію.

Серед багатьох галузей застосування металевого цирконію чільне місце займає використання його порошоків, в першу чергу в піротехніці та виробництві боєприпасів. Дослідження історії цирконієвої промисловості України є актуальним ще й з огляду на необхідність привернути увагу урядовців та широкої громадськості до виробництв, технологій, важливих для забезпечення обороноздатності країни.

Першим підприємством рідкіснометалічної, зокрема, цирконієвої промисловості України, на якому було організовано виробництво порошоків цирконію, був Донецький хіміко-металургійний завод (ДХМЗ).

Ключові слова: цирконієва промисловість, історія, Україна, порошок цирконію, піротехніка, Донецький хіміко-металургійний завод.

ABOUT AUTHORS

Leonid Shpylovyy Ph.D. technical Sciences, senior researche, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation. M.P. Semenenko, Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, UkraineE-mail: mineraltech.azov@gmail.com