

УДК 621.039

СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, КРИТИЧНЫХ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ТЕРМОЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ВАНАДИЕВЫЕ СПЛАВЫ

М.Л. Субботин, Д.К. Курбатов (РНИЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182 Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1), Л.Г. Голубчиков (УТС-Центр, Россия, 123182 Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1)

Перспективы создания крупномасштабной термоядерной энергетики в значительной мере зависят от выбора конструкционных материалов. Показано, что одним из наиболее привлекательных конструкционных материалов для термоядерных реакторов является сплав V—Cr—Ti, основным компонентом которого является ванадий. Ванадиевые сплавы системы ванадий—хром—титан, содержащие 4—6% хрома и 4—10% титана, обладают рядом привлекательных характеристик. По сравнению с мартенситными и ферритно-мартенситными нержавеющими сталями обладают лучшей термостойкостью и большей механической прочностью, хорошей стойкостью в жидком литии при температуре 600—700 °С. Интерес к ванадиевым сплавам обусловлен их относительно лучшими активационными характеристиками: низким уровнем наведенной активности, остаточного энерговыделения, существенно меньшей мощностью контактной дозы, высокой технологичностью при промышленной обработке. Сделаны оценки возможного сценария внедрения термоядерной энергетики в мировой энергетический рынок и выполнено сравнение различных вариантов термоядерных реакторов типа ДЕМО, являющихся прототипами термоядерных энергетических реакторов. Исходя из оценки возможных объемов производства термоядерной энергии, получены оценки потребности и возможности производства ванадиевых сплавов в необходимых количествах.

Ключевые слова: термоядерная энергетика, ванадиевые сплавы, мартенситные стали, реакторы ДЕМО.

SOCIO-ECONOMIC ASPECTS OF THE USE OF STRUCTURAL MATERIALS CRITICAL FOR DEVELOPMENT OF FUSION POWER ENGINEERING. VANADIUM ALLOYS. M.L. SUBBOTIN, D.K. KURBATOV, L.G. GOLUBCHIKOV. The prospects of the large scale fusion power engineering, to a great extent, depend on the choice of structural materials for critical zones of fusion reactor such as vacuum vessel, first wall, blanket and magnets. One of the most appropriate structural materials for manufacturing of fusion power reactors is V—Cr—Ti alloy, where vanadium is the basic component. V—Cr—Ti alloys containing 4—6% Cr and 4—10% Ti have some attractive characteristics. They have better thermal stability and higher mechanical strength than martensitic and ferritic-martensitic stainless steels. Furthermore they are compatible with liquid lithium at 600—700 °C. The interest to V—Cr—Ti alloys is conditioned also by their low level of induced radioactivity, low level of residual heat, very low contact radiological dose rates and high manufacturability at processing. Evaluations of a probable scenario for introduction of fusion energy into the world energy market were performed, and different types of DEMO fusion reactors, which are the prototypes of the future power reactors, were compared. Based on estimates of possible fusion power engineering capacity, required vanadium resources were assessed and possibility to produce necessary amount of vanadium alloys was evaluated.

Key words: fusion energy, vanadium alloys, martensitic steels, reactors type of DEMO.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы создания крупномасштабной термоядерной энергетики в значительной мере зависят от выбора конструкционных материалов. Показано [1, 2], что одним из наиболее привлекательных конструкционных материалов для термоядерных реакторов (ТЯР) является сплав V—Cr—Ti, основным компонентом которого является ванадий.

Ванадиевые сплавы системы ванадий—хром—титан (ВХТ), содержащие 4—6% хрома и 4—10% титана, обладают рядом привлекательных характеристик. По сравнению с ферритными и ферритно-мартенситными нержавеющими сталями ванадиевые сплавы обладают лучшей термостойкостью и большей механической прочностью, хорошей стойкостью в жидком литии при температуре 600—700 °С. Интерес к ванадиевым сплавам обусловлен их относительно лучшими (благоприятными для последующего использования) активационными характеристиками: наведенной активностью, остаточным тепловыделением и мощностью контактной дозы [3]. Эти сплавы достаточно технологичны.

Наряду с ванадиевыми сплавами в качестве кандидатных конструкционных материалов рассматриваются разработанные в последнее время карбид кремния, ферритные и ферритно-мартенситные стали. Исходя из предполагаемых масштабов термоядерной энергетики будущего, в настоящей работе получены оценки потребности и возможности производства ванадиевых сплавов в необходимых количествах.

ОЦЕНКА МАСШТАБОВ ТЕРМОЯДЕРНОЙ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ БУДУЩЕГО

В следующем столетии наиболее развитые страны мира будут нуждаться в сотнях ГВт дополнительных электрических мощностей. Одним из путей удовлетворения возрастающих потребностей в ба-

зовых электрических мощностях является внедрение в общий баланс потребляемой энергии термоядерной энергетики. Так, по прогнозу IASA/WEC [4], мировое потребление электроэнергии в начале следующего века может достичь 8600 ГВт (эл.), в том числе в США — 1000 ГВт (эл.). По сценариям развития термоядерной энергетики, приведенным в работе [5], термоядерная электроэнергетика может выйти на энергетический рынок с начала 80-х годов XXI века. В соответствии с этими сценариями в США, например, планируется создать в начале XXII века термоядерные электростанции общей мощностью от 280 до 560 ГВт (эл.).

Исследования, проведенные в Европейском союзе (ЕС) по Европейской термоядерной программе [6], показали, что роль термоядерной энергетики на рынке будет строго зависеть от политики снижения выбросов CO₂. При неограниченных по выбросам CO₂ сценариях термоядерные и возобновляемые источники энергии не могут эффективно конкурировать с углём. Ситуация значительно изменится, если на выбросы CO₂ будут наложены серьёзные ограничения. При ограничениях на концентрацию CO₂ в атмосфере от 450 до 550 млн⁻¹ спрос на термоядерную энергетику будет возрастать и установленная мощность термоядерных электростанций в странах ЕС в 2100 г. может достигнуть 160 ГВт (эл.).

Для дальнейших рассуждений об объёме необходимых материальных ресурсов для широкомащтабной термоядерной энергетики и с учётом возможности её развития в таких странах, как США, страны ЕС, Россия, Япония, Китай, Индия, оценим масштаб термоядерной энергетики в начале следующего столетия в 1500—3000 ГВт (эл.).

МАТЕРИАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ШИРОКОМАСШТАБНОЙ ТЕРМОЯДЕРНОЙ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ

В табл. 1 приведены характеристики проектов демонстрационных реакторов, разрабатываемых промышленно развитыми странами в качестве прототипов энергетических термоядерных реакторов, а также конструкционные материалы, материалы зоны воспроизводства трития и тип теплоносителя blankets, предполагаемые для использования в реакторах.

Т а б л и ц а 1. Демонстрационные термоядерные реакторы, рассматривающиеся в качестве прототипов промышленных реакторов

Реактор	Термояд. мощность, МВт	Тепловая мощность, МВт	Электрич. мощность (нетто), МВт	Конструкционный материал	Бридер	Теплоноситель
США						
ARIES-RS [7]	2167		1000	V—4Cr—4Ti	Li	Li
ARIES-IV [8]			1000	SiC	Li ₂ O	He
Европа, программа SEAFP 9						
Модель-1	3000			V—4Cr—4Ti	Li ₂ O	He
Модель -2	3000			Низкоактивируемая мартенситная сталь	Жидкость 17Li—83Pb	Вода
Модель -3	3000			Низкоактивируемая мартенситная сталь	Керамич. засыпка Li ₄ SiO ₄	He
Европа, программа PPCS 10						
Модель А	5000		1550	Ферритно-мартенситная сталь (Eurofer)	Li	Вода
Модель В	3600		1296	Eurofer	Li ₄ SiO ₄	He
Модель С	3410		1432	Eurofer	Pb—17Li	Pb—17Li/He
Модель D	2530		1518	SiC, композит	Li—Pb	Li—Pb
Россия [1, 2]						
ДЕМО-С	2440	3100	600—700	Ферритно-мартенситная сталь	Li ₄ SiO ₄	He
Вариант 1						
ДЕМО-С	2440	2600	600—700	V—5Cr—5Ti	Li	Li
Вариант 2						
Япония						
SSTR [11]	3000	3710	1080	Сталь F82H	Li ₂ O	Вода
A-SSTR2 [12]		5000	2550	SiC, композит		He (10 MPa)
CREST [13]	2970		1163	Ферритная сталь	Li ₂ ZrO ₃	Вода
DREAM [14]	1500			SiC/SiC		He

Данные, собранные в табл. 1, показывают, что только три проекта, разрабатываемые в США, Европе и России (ARIAS-RS, Модель-1, ДЕМО-С), из 15 представленных предполагают использовать в качестве конструкционных материалов бланкета ванадиевые сплавы. В настоящее время трудно прогнозировать для следующего столетия структуру стран мира, их технологическую оснащенность, разведанные и освоенные рудные ресурсы. Однако можно предположить, что только в 30% промышленных термоядерных реакторов ванадиевые сплавы будут использоваться как конструкционные материалы.

Оценим потребности термоядерной энергетики будущего в ванадиевых сплавах и их компонентах, используя российский проект ДЕМО-С [1, 2].

Литиевый бланкет ДЕМО-С включает 1-ю стенку и бридерную зону, объединённые конструктивно. В качестве охладителя и наработчика трития используется литий, который занимает ~90% объёма бланкета. Конструкционный материал — сплав $V-5Cr-5Ti$ составляет ~10% объёма бланкета. Все материалы ДЕМО-С требуют длительной выдержки перед рефабрикацией или захоронением. Через ~30 лет выдержки будет возможна ручная рефабрикация материалов катушек магнитного поля, поддерживающей структуры и, возможно, небольшой части ванадиевых сплавов внутрикамерных элементов, которые составляют до 60% вес. материалов всего реактора. Через 100 лет на модифицированную ручную переработку можно будет отправлять материалы вакуумной камеры, а также керамику Li_4SiO_4 и бериллий бридерного бланкета, составляющих в сумме ~25% материалов реактора. Оставшиеся 15% радиоактивных материалов реактора, в первую очередь конструкционные материалы бланкета и диверторных касет, требуют геологического захоронения.

Таким образом, для строительства от 500 до 1000 термоядерных реакторов мощностью 1000 МВт (эл.), в каждом из которых будет использовано до 600 т [15] ванадия, за период 50 лет потребуются от 300 до 600 кт ванадия. При других сценариях развития термоядерной энергетики при скорости роста 1—2% в год, начиная с 2080 г., потребности в ванадии как конструкционном материале к 2100 г. составят как минимум 1000 кт [5]. Такой масштаб потребления ванадия потребует, по-видимому, освоения технологии его рефабрикации. В России предложена и разрабатывается технология переработки ванадия и возврата его в термоядерную энергетику [16—18].

Остальные 70% реакторов будут использовать в качестве конструкционных материалов малоактивные хромистые стали с содержанием хрома от 9 до 13% и композиты SiC_f .

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ВАНАДИЯ И СФЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВАНАДИЯ И ЕГО СПЛАВОВ (ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ)

В связи с широким использованием ванадия и легирующих его элементов в промышленности, в том числе оборонной, ванадий, титан и хром относят к стратегическим материалам.

Ванадий является достаточно распространённым, но рассеянным элементом. Содержание в земной коре — 0,02% по массе. Ванадий содержится в титаномагнетитовых и осадочных железных рудах — основной источник добычи ванадия — в виде примеси с содержанием V_2O_5 до 1%, в роскоэлите, патроните (до 29%), деклаузите (до 23%), карнотите (до 21%), ванадините (до 19%). Также встречается в веществах органического происхождения — нефти, битуме, углях и в морской воде. В свободном виде не встречается.

90% мировых запасов ванадия приходится на Россию, ЮАР, Венесуэлу, США, Китай. В России ванадий добывается в основном на месторождении Качканарской группы Урала, в ЮАР — на Бушвельдском комплексе.

Основные сферы использования ванадия — это производство высокопрочных низколегированных, углеродистых, инструментальных и легированных сталей. Металл применяется в промышленности в виде пентоксида ванадия и феррованадия.

Чёрная металлургия. Чёрная металлургия является основным потребителем ванадия (до 95%). Ванадий используют как легирующий компонент сталей, титановых сплавов, чугуна. Ванадий резко повышает твёрдость, ковкость, износостойчивость, но вместе с тем повышает и хрупкость. Ванадий, взаимодействуя в сталях с растворённым углеродом, образует твёрдые и жаростойкие карбиды, которые способствуют образованию мелкокристаллической структуры. Ванадий применяют для получения жаропрочных, коррозионно-стойких сплавов как компонент сплавов для постоянных магнитов.

Атомная энергетика. В атомной энергетике ванадий применяется для изготовления оболочек топливных элементов и элементов ядерных реакторов.

Прочие области применения. Соединения ванадия (V_2O_5) применяют как катализаторы в производстве серной кислоты. Применяют в резиновом, стекольном, красильном производствах.

Ванадий широко используется при производстве титановых сплавов для авиа- и космической промышленности, химического машиностроения и судостроения. Основные производители ванадия приведены в табл. 2

Т а б л и ц а 2. Годовое производство пентоксида ванадия на 31 декабря 1990 г. (включая такие источники ванадия, как шлак при производстве железа и отходы нефтеочистительных предприятий) [19]

Страна	Производство в т/год (в пересчете на элемент)
Австралия	1500
Венесуэла	2500
Канада	770
Китай	8200
СССР	9500
США	11000
Чили	2300
Южно-Африканская Республика	27200
Другие	550
Всего	63520

Прогноз холдинга Evraz Group. Evraz Group является одним из крупнейших российских производителей стали и металлопроката. После покупки Highveld Steel и Stratcor компания Evraz Group стала одним из мировых лидеров по производству ванадиевой продукции, получив в общей сложности около 30% мирового рынка. Цена на ванадиевую продукцию сильно зависит от рынка сталепродукции, в частности, от спроса со стороны производителей легированных, углеродистых, конструкционных и прочих специальных сталей.

Наиболее высокий спрос демонстрируют компании из Китая и Индии. По оценкам агентства BrookHunt, в Китае к 2010 г. будет введено в строй около 4,5 млн т новых мощностей по производству нержавеющей и специальных сталей. Таким образом, общий выпуск этой продукции в КНР в 2010 г. увеличится на 25—30% — до 9—10 млн т. Это будет способствовать поддержанию стоимости ванадиевой продукции на текущих уровнях. В результате потребление ванадия (в пентоксидовом эквиваленте) будет расти в среднем на 7,5% в год до 2010 г. Однако затем оно может снизиться вследствие уменьшения спроса со стороны производителей спецсталей за счет ввода в эксплуатацию новых проектов по выпуску ванадия, что также будет способствовать избытку металла на рынке.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В РОССИИ И СНГ

Основные источники ванадийсодержащего сырья можно разбить на следующие группы: магнетитовые руды, титаномагнетитовые руды, уран-ванадиевые руды, глинистые руды, горючие сланцы и нефть, полиметаллические месторождения, бокситы и алунит. В табл. 3 представлены виды ванадиевого сырья и их месторождения в России [20, 21].

Т а б л и ц а 3. Типы ванадийсодержащего сырья и некоторые его месторождения, имеющиеся в России

Вид сырья	Месторождение или район	Содержание ванадия, %
Магнетитовые руды	Кокчанарское (Урал)	0,33
	Первоуральское	0,44
	Коланское	0,46
	Висимское	0,31
Титаномагнетитовые руды	Коланское	
	Волковское	
	Вознесенское	0,3—1
Осадочные железные руды	Медведовское	
	Серовское (Северный Урал)	0,014
Алуниты пестроцветные	Мисоковское (Южный Урал)	0,067
	Северо-Уральский район	0,0045
Бокситы каменные	Козыревское	0,05
	Аркалыкское	0,032
Нефть	Волго-Уральский бассейн	Зола до 10,0
	Сахалин	Зола до 4,6
Шламы от промывки котлов для сжигания мазута	—	5,25 по V_2O_5

В России основными источниками ванадия являются титаномагнетитовые и магнетитовые руды, хотя имеется еще ряд видов сырья, практически не задействованных в настоящее время.

Кроме того, потенциальными источниками ванадия (его полуфабрикатов) могут являться Республика Казахстан (уранованадиевые месторождения) и Республика Узбекистан (полиметаллические руды).

Основной продукцией, выпускаемой в России, является техническая пятиокись ванадия, феррованадий и обогащенные ванадием шлаки, которые являются исходным сырьем для первых двух продуктов.

Практически весь ванадий производится из ванадиевых шлаков, получаемых при плавке магнетитовых и титаномагнетитовых руд. Не используется зола ТЭЦ, нефтяные остатки, осадочные железные руды и незначительно производство ванадия при переработке бокситов.

СЫРЬЕВАЯ БАЗА ВАНАДИЯ И ЕГО СПЛАВОВ В США [19]

Ванадий присутствует практически везде. Средняя концентрация ванадия в земной коре 150 мкг/г. Большой частью он содержится в форме нерастворимых солей. В США 2/3 ванадия извлекается из нефти. Средняя концентрация ванадия в углях в западной части США 15 млн⁻¹ (частиц на млн), в углях восточной и внутренней части страны 30—34 млн⁻¹. Выбросы ванадия в атмосферу при сжигании угля в США в 1969 г. составили около 2100 т.

Содержание ванадия в нефти колеблется в диапазоне от менее 1 млн⁻¹ в штатах Луизиана, Колорадо, Нью-Мексико и до 1400 млн⁻¹ в Боскане (Венесуэла). В большинстве месторождений нефти содержание ванадия составляет 1—100 млн⁻¹. Около 12 000—22 000 т ванадия в год выделялось в США в 1968—1970 гг. при сжигании отходов переработки нефти. Концентрация ванадия в воздухе колеблется от менее 10⁹ г/м³ в большинстве штатов и до (20—60)10⁻⁹ г/м³ в северо-восточных штатах. В некоторых регионах наблюдается концентрация более 100·10⁻⁹ г/м³.

Ванадий содержится в морской воде с концентрацией 2—29 мкг/л, и его общее количество в ней составляет около 7,5·10¹² кг. Ванадий содержится в речной воде с концентрацией 0,3—20 мкг/л. В штатах Вайоминг, Монтана, Южная и Северная Дакота его концентрация составляет более 100 мкг/л. Концентрация ванадия в различных растениях, животных и продуктах обычно составляет 0,1—1 мкг/г. Потребности США в ванадии приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Потребности США в ванадии (в тысячах тонн в год в пересчете на элемент)

Область использования	1983 г.	2000 г.
Строительное и промышленное оборудование	0,35	1,64
Металлообрабатывающая промышленность	0,41	1,27
Конструкционные материалы в промышленности	0,45	2,27
Нефтегазовая промышленность	0,09	0,91
Горнодобывающее оборудование	0,05	0,27
Транспортное оборудование	1,23	4,64
Химические соединения	0,05	0,45
Другие	0,37	1,45
Всего	3,00	12,9

ПОЛУЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ РУДНОГО СЫРЬЯ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Получение передельных шлаков. Наиболее широко распространенная схема получения ванадия — извлечение его из передельных шлаков.

При плавке железной руды получают чугуны с содержанием ванадия 0,1—0,16%, который частично подвергают грануляции, а частично пускают на конверторную плавку стали. Шлаки после обеих операций поступают на доменную плавку с получением ванадиевого чугуна (0,4—1,5% V). Далее чугуны подвергают фритированию с получением шлака с содержанием ванадия 4—15%.

Крупнейший производитель ванадиевого шлака в России — Нижне-Тагильский комбинат.

Ванадиевые шлаки получают также при продувке чугунов из осадочных руд, но шлаки получаются с низким содержанием ванадия — 2,5%.

Однако учитывая величину запасов этих руд, они могут служить одним из перспективных источников ванадия. Как было отмечено, ванадиевый шлак является основным сырьем для производства пятиокиси ванадия.

Получение V_2O_5 из передельных шлаков. Шлак дробится и измельчается до класса 0,1 мм, а затем подвергается магнитной сепарации для очистки от железа, шихтуется с содой и подвергается окислительному обжигу при температуре ~ 840 °С для перевода ванадия в пятивалентное состояние. Далее спекается, измельчается и подвергается сначала водному выщелачиванию, а затем — серно-кислотному. Растворы объединяются и поступают на осаждение пятиоксида ванадия, которая затем отфильтровывается, сушится, плавится и гранулируется. Полученная таким образом пятиокись ванадия содержит 80—85% V_2O_5 и до 15% примесей Ti, Cr, Al, Ca, Si, Fe.

Для получения чистой пятиоксида ванадия ее подвергают повторной очистке путем растворения в щелочи и повторного осаждения, и так до получения продукта необходимого качества. Описанная схема — это основной процесс получения исходного материала для производства ванадиевых сплавов.

Кроме того, за рубежом реализовано несколько технологических схем получения ванадия из различного сырья, алунитов и бокситов. При переработке этих минералов в раствор при выщелачивании переходит часть содержащегося в минерале ванадия, который при последующих операциях выщелачивания, выкрутки, осаждения накапливается в оборотных растворах. Поэтому с целью извлечения ванадия при переработке бокситов в оборотные растворы при процессе Байера (щелочность ~ 250 г/л по Na_2O) добавляют NaF. Ванадий переходит в осадок в виде соли $Na_3VO_4(NaF)19H_2O$. Подобная схема реализована на Николаевском алюминиевом комбинате.

При переработке алунитов оборотный раствор подупаривается и осаждение ванадия ведется раствором аммиака с выделением ванадата аммония, который отфильтровывается, сушится и прокаливается с получением V_2O_5 . В случае необходимости очистка V_2O_5 проводится по схеме «растворение — осаждение».

Извлечение из нефти. В последнее время появилось большое количество работ, посвященных извлечению ванадия из нефти, сланцев и нефтяных остатков. Наименее разработанной частью этих технологий является процесс деметаллизации нефти.

Существуют несколько опробованных в опытно-промышленном масштабе вариантов получения ванадийсодержащей золы: сорбция ванадия на красных шламах [22] или активной угольной пыли с последующим обжигом твердого остатка с получением зольного продукта. Однако эти методы не позволяют извлечь более 60—70% ванадия в связи с недостаточной сорбцией порфириновых комплексов ванадия.

Более перспективным является вариант по технологии, разработанной канадскими специалистами [23]: предварительная экстракция алифатических углеводородов пентаном с получением указанной смеси в остатке. Экстрагент регенерируется на второй стадии экстракции VO_2 в сверхкритических условиях. Полученный остаток сжигается, и зола перерабатывается по приведенной схеме.

Большое значение в настоящее время имеет также попутная добыча ванадия при разработке урановых месторождений методом подземного выщелачивания. Однако в России этот метод пока не используется.

Учитывая все сказанное, можно отметить, что основным методом получения V_2O_5 еще продолжительное время останется переработка ванадиевых шлаков металлургического производства. Без развития сырьевой базы получения ванадия выйти на объем 50 тысяч тонн невозможно.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТАХ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ВАНАДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Ванадий — элемент с разнообразным токсическим влиянием на организм. Он вызывает изменения в кровообращении, органах дыхания, нервной системе, обмене веществ, меняет общую реактивность организма. Токсичность увеличивается при увеличении валентности ванадия в соединениях. При контактах с ванадийсодержащими веществами возможны как острые, так и хронические отравления. Следствием этого является необходимость использования индивидуальных защитных средств на производствах, связанных с ванадием.

Предельно допустимая концентрация для дыма пятиоксида ванадия V_2O_5 — $0,1$ мг/м³, для пыли V_2O_3 и V_2O_5 — $0,5$ мг/м³, для феррованадия — 1 мг/м³, для пыли ванадийсодержащих шлаков — 4 мг/м³.

Вредное воздействие соединений ванадия на организм человека связано с токсичностью его растворимых соединений. Основным направлением работ по улучшению экологической безопасности ванадиевого производства являются совершенствование систем пылегазоочистки на металлургическом производстве, в процессах сжигания мазута и нефтяных остатков (имеет место значительный унос ванадия с

тонкодисперсной фазой) и очистка сточных вод при производстве пятиоксида ванадия, хотя она достаточно успешно решается (Тулачермет) методом сорбционной очистки растворов. Однако при этом растворы не очищаются от марганца и железа. Кроме того, в хвостохранилище загружается пульпа отработанного шлака, также содержащего некоторое количество невыщелоченного ванадия, который с течением времени переходит в растворимую форму.

Анализ технологических схем производства ванадия и его соединений позволяет оценить степень опасности отдельных переделов и предложить систему обеспечения безопасной работы.

При переработке рудного сырья ванадиевая опасность возникает, в основном, в результате образования дыма и пыли, что характерно для пирометаллургических процессов (выплавка чугуна, фритирование, продувка чугунов, получение сплавов). Сюда же можно отнести процессы гидрометаллургического передела — дробление шлаков, сепарацию, обжиг, сушку.

Проведение операций выщелачивания, фильтрования, осаждения и переосаждения приводит к образованию растворов, содержащих соединения ванадия, которые представляют собой дополнительный источник опасности.

Особо следует отметить процессы выделения ванадия из нефти, сланцев и нефтяных остатков. Здесь основным источником ванадиевой опасности является процесс сжигания исходных продуктов, очистка аппаратуры от зольных остатков и первые переделы переработки золы. Дымы и пыли от этих переделов характеризуются особенно тонкодисперсным составом и весьма летучи. Именно на этих переделах отмечены и точно зафиксированы случаи негативного воздействия ванадия на организм человека.

Таким образом, для создания безопасных условий работы в первую очередь требуется организация надежной системы очистки воздуха от пылей и дыма, особенно мелкодисперсных. Причем система очистки должна включать как вытяжную, так и приточную вентиляцию с целью формирования организованных потоков движения воздуха. Процессы, используемые в газоочистных операциях, и аппаратура должны обеспечивать надежную очистку и исключить возможность попадания ванадия в окружающую среду.

Время работы персонала на участках с повышенным содержанием пыли и дыма должно быть предельно сокращено. При этом работающие должны использовать средства индивидуальной защиты (СИЗ) — лепестки, респираторы, защитные маски, а при работе с золой ТЭЦ — противогазы и скафандры. При работе с растворами необходимо использовать средства, защищающие кожные покровы тела.

Сбросные продукты химической технологии должны быть очищены от соединений ванадия либо приведены в состояние, при котором ванадий фиксируется в них в малоподвижной форме.

ВОПРОСЫ ВЛИЯНИЯ ВАНАДИЯ НА ЗДОРОВЬЕ

В земной коре ванадий часто связан с ураном и торием, которые радиоактивны и имеют радиоактивные отходы производства. По установленным нормам количество радона, которое может выделяться из этих отходов, должно быть ниже $20 \cdot 10^{-12}$ Ки/(м²·с).

Малые количества ванадия содержатся в живых существах. В некоторых морских хордовых концентрация ванадия в крови достигает 4%. Тело человека содержит 10—25 мг ванадия в кишечнике, крови, костях и зубах. Полагают, что ванадий оказывает влияние на уровень холестерина в крови и предотвращает кариес зубов.

При высокой концентрации ванадий является токсичным для животных и как катион, и как анион. Токсичность увеличивается при увеличении валентности, и пентавалентный ванадий наиболее токсичен. Ванадий раздражает слизистые оболочки дыхательного тракта. Большинство загрязнений воздуха ванадием получается при сжигании угля и нефти. Вдыхание пыли, содержащей ванадий или его соединения с концентрацией несколько мг/м³, вызывает кашель, хрипы, тяжелое дыхание, раздражение носа, горла, глаз. Длительное воздействие вызывает затрудненное дыхание, пневмонию, тошноту, понос, потерю аппетита и истощение. В некоторых случаях развиваются слабость, неврастения и анемия. Ванадий может обнаруживаться в моче в течение двух недель после попадания в организм. Предельно допустимая концентрация для дыма окиси ванадия в воздухе V₂O₅ — 0,1 мг/м, для пыли V₂O₃ и V₂O₅ — 0,5 мг/м³, для пыли ванадийсодержащих шлаков 4 мг/м³. Для сравнения: предельная концентрация бериллия, вызывающая хронические заболевания, — 2 мкг/м³, острые заболевания — 25 мкг/м³.

Предельно допустимые нормы содержания пыли, аэрозолей ванадия и некоторых его соединений в воздухе и общие правила проектирования производственных помещений ванадиевого производства приведены в табл. 5. Там же для сравнения приведены аналогичные нормы для бериллия и хлора.

Т а б л и ц а 5. **Предельно-допустимые нормы (ПДК) содержания пыли, аэрозолей ванадия, бериллия, некоторых их соединений в атмосфере производственных помещений, мг/м³**

Металл или соединение	ПДК	
	Максимальная разовая	Средне-суточная
V ₂ O ₅ (дым)	0,1	0,003
V ₂ O ₅ (пыль)	0,5	—
Аммиак	0,2	0,2
Хлор	0,1	0,03
Cr (в пересчете на Cr ₂ O ₃)	0,0015	0,0015
Be (хронические заболевания)	2 мг/м ³	—
Be (острые заболевания)	25 мг/м ³	—
Ванадат	0,5	—
V ₂ O ₃ (пыль)	0,5	—
Феррованадий	1,0	—
Карбид ванадия	4,0	—
Пыль шлаковая	4,0	—

Для характеристики токсического действия химических соединений ванадия в табл. 6 приведены относительные данные о смертельных дозах, для которых за единицу принята смертельная доза NH₄VO₃ [24].

Т а б л и ц а 6. **Степень токсического действия соединений ванадия**

Соединение	NH ₄ VO ₃	V ₂ O ₅	VCl ₃	VI ₂	VB ₂	V ₂ O ₃
Степень токсического действия	1	2	4,8	13,6	18	26

Согласно методическим указаниям по санитарному надзору на предприятиях, получающих и применяющих ванадий и его соединения, настоящее производство по классификации санитарно-защитных зон относится к 1-му классу металлургических производств и поэтому должно проектироваться в строгом соответствии с правилами размещения на генеральном плане оборудования и предусматривать соответствующую технологию [25].

Производственные помещения, производственные процессы и оборудование, эксплуатация которых сопровождается выделением в атмосферу пыли и токсических веществ (склады ванадиевых шлаков и других пылящих материалов, дробильно-помолочных, печного, выщелачивания, отвалы, сооружения для очистки сточных вод), следует располагать на подветренной стороне промышленной площадки, таким образом, чтобы исключить или свести к минимуму взаимное влияние выбросов каждого из этих производств.

СЫРЬЕВАЯ БАЗА ХРОМА И ТИТАНА

Как уже отмечалось, хром и титан являются неотъемлемыми компонентами ванадиевых сплавов, необходимых для придания им необходимых конструкционных свойств. Приведем оценки ресурсов хрома и титана, необходимых для производства ванадиевых сплавов.

Хром [26, 27]. Содержание хрома в земной коре составляет 0,03%. Количество природных соединений хрома невелико: около 99,9% всего хрома в земной коре находится в кислородсодержащих соединениях типа шпинели. Из хромовых руд промышленное значение имеет лишь хромит FeO—Cr₂O₃ (32,2% FeO и 67,8% Cr₂O₃), или, точнее, хромшпинелиды переменного состава, так как чистый хромит в природе встречается довольно редко. В хромшпинелидах содержится не более 62—63% Cr₂O₃, а остальное — изоморфные примеси, главным образом Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃. В меньших количествах встречаются MnO, NiO, ZnO, TiO₂, CaO и другие.

До нескольких процентов хрома содержится в железных рудах некоторых месторождений. В незначительных количествах в виде изоморфной примеси хром присутствует в различных минералах, преимущественно в алюмосиликатах.

В России имеются месторождения хромовых руд, которые расположены, главным образом, на Урале. Эти руды сравнительно бедные (20—42% Cr_2O_3). Главными рудообразующими минералами хромовых руд являются хромшпинелиды переменного состава типа шпинели, общая эмпирическая формула которых имеет вид ROR_2O_3 . В состав хромшпинелидов входят три основных окисла трехвалентных металлов, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и два окисла двухвалентных металлов, MgO и FeO . Наибольшее промышленное значение из всех возможных видов хромовой шпинели имеют магнохромит (Cr^{III} , Mg^{II} , Fe^{II}), хромпикотит (Al^{III} , Cr^{III} , Mg^{II} , Fe^{II}) и алюмохромит (Al^{III} , Cr^{III} , Fe^{II}).

На начальной стадии химической переработки хромовых руд обычно получают хроматы натрия или калия, которые являются исходным продуктом для получения других соединений хрома, в том числе окиси хрома, из которой получают металлический хром.

Металлический хром получают металлотермическим, силикотермическим, электролитическим, карботермическим и другими методами. «Тулачермет» является единственным в России и СНГ производителем электролитического хрома с содержанием хрома 99,95 и 99,4%. В 2000 г. объем производства хрома составил 670 т.

Донской ГОК (Казахстан, Актюбинская область). Новая шахта им. 10-летия независимости Казахстана. Как пояснили специалисты, шахта находится на территории основных запасов хромитовых руд Кимперсайской группы месторождений, разработку которых ведет ОАО «Донской ГОК». Запасы хромитовых руд составляют 240 млн т. Новой шахтой будут отработаны глубинные запасы месторождений «Алмаз-Жемчужина», «Миллионное». Эта шахта выдаст до 5 млн т хрома. Учитывая, что мировое производство хрома сейчас составляет 12 млн т, можно представить, какое место Казахстан будет занимать в масштабе всего мира. В последние годы проведены обширные исследования вещественного состава, минералого-технологических свойств и обогащения хромитовых руд таких месторождений, как Большая Варака и Сопчеозёрское.

Хромитовая руда Большой Вараки представляет собой мелкозернистую породу с массивной текстурой. На мелкозернистом фоне основной массы руды выделяются порфирировидные кристаллы амфибола и лейсты плагиоклаза. Наряду с массивной текстурой в руде часто наблюдаются такситовые текстуры, обусловленные наличием сетчатых и линзовидных обособлений лейкократовых и меланократовых минералов. Минеральный состав руды сравнительно простой. На 94% она состоит из трёх главных минералов: хромита (среднее содержание 49,5% мас.), амфибола (20,5% мас.) и плагиоклаза (24% мас.). На долю второстепенных минералов — пироксена, хлорита, биотита, микроклина, эпидота, кальцита — приходится всего 6% мас. На акцессорном уровне (<0,1%) в руде установлены ильменит, рутил, апатит, турмалин, халькопирит, пирит.

Хромитовые руды Сопчеозёрского месторождения в петрографическом отношении представляют собой дуниты, насыщенные хромшпинелидом. В расслоенной толще дунитов присутствуют слои и линзовидные тела габбро, габбро-норитов, пироксенитов, перидотитов. Дуниты — массивные мезократовые и меланократовые породы. Чаще всего мелко- и среднезернистые, иногда крупнозернистые, изменены незначительно. Главные минералы — оливин и хромшпинелид. На их долю приходится до 90—95% массы свежих, неизмененных руд. Второстепенные минералы — серпентин, хлорит, тальк, пироксены, амфиболы, плагиоклаз. Их суммарное содержание обычно не превышает 5%. Среди акцессорных минералов необходимо отметить магнетит, пирротин, халькопирит, пентландит, миллерит, апатит. Их валовое содержание не превышает 0,1—0,3%. По содержанию хромшпинелида на Сопчеозёрском месторождении установлены все известные типы руд, соответствующие общепринятой классификации. Имеются убоговкрапленные, содержащие менее 30% хромита, редковкрапленные — 30—40%, средневкрапленные — 50—70%, густовкрапленные — 70—90% и сплошные, содержащие более 90% хромита.

В целом наблюдается четкая связь морфологии хромита и валового содержания хрома в руде. При низких содержаниях хрома (5—20% Cr_2O_3) практически весь хромит представлен мелкими (0,01—0,20 мм) кристаллами октаэдрического габитуса, с увеличением его содержания хромит укрупняется, теряет кристаллический облик и выделяется в виде ксеноморфных и изометричных зерен.

Результаты исследований показали, что при обогащении руды возможно получение кускового концентрата, содержащего 46—48% Cr_2O_3 и по содержанию вредных примесей, а также по такому важному параметру, как отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, удовлетворяющего требованиям ферросплавной промышленно-

сти. Выход кондиционного кускового концентрата составляет порядка 30%, а количество переходящего в него Cr_2O_3 достигает 60—66%.

Помимо крупнокускового концентрата, направляемого на получение феррохрома, выделяется мелкокусковой концентрат, используемый в производстве огнеупоров, и мелкозернистый, применяемый в химической промышленности. Разработанная технология переработки руд принята за основу при освоении Сопчеозёрского хромитового месторождения, разработка которого ведется в настоящее время.

Титан [28, 29]. Титан — один из самых распространенных элементов, его среднее содержание в земной коре составляет 0,57%, среди конструкционных металлов занимает четвертое место, уступая железу, алюминию и магнию. Титановые руды — природные минеральные образования, содержащие титан в таких соединениях и концентрациях, при которых промышленное использование технически возможно и экономически целесообразно. Главные минералы: ильменит (43,7—52,8% TiO_2), рутил, анатаз и брукит (94,2—99,0%), лейкоксен (56,3—96,4%), лопарит (38,3—41,0%), титанит (33,7—40,8%), перовскит (38,7—58,9%), титаномагнетит.

Месторождения титановых руд делятся на магматические, экзогенные и метаморфогенные. Магматические месторождения связаны с ультраосновными, основными и щелочными породами, содержат 7—32% TiO_2 . Встречаются вкрапленные и сплошные титановые руды, имеющие пластовую или жиллообразную форму. Переходы между вкрапленными и сплошными титановыми рудами обычно постепенные. Наряду с ильменитом в них содержатся титаномагнетит и гематит. Крупные магматические месторождения известны в России, Канаде, США, Норвегии, ЮАР, Индии. Среди экзогенных месторождений титановых руд выделяются ильменитовые и рутиловые в корах выветривания (3—30% TiO_2), элювиально-делювиальные и аллювиальные россыпи ильменита (0,5—25% TiO_2), прибрежно-морские (древние и современные) россыпи ильменита, лейкоксена, рутила (0,5—35% TiO_2), а также циркона, монацита и др. Прибрежно-морские россыпи — основной промышленный тип титановых руд. Для них характерны пластовые и линзообразные залежи, мощность которых достигает нескольких десятков метров, а протяженность нескольких десятков километров при ширине до нескольких километров.

Крупные россыпи известны в России, Австралии, Индии, Бразилии, Новой Зеландии, Малайзии, Шри-Ланке, Сьерра-Леоне. Среди метаморфогенных месторождений выделяются песчаники с лейкоксом (8—10% TiO_2), ильменит-магнетитовые в амфиболитах (12,2% TiO_2), рутиловые в гнейсах, хлоритовых сланцах и др.

В титановых рудах кроме Ti, обычно содержатся Fe, V, Zr, TR, Sc. Для обогащения титановых руд применяются гравитационная и магнитная сепарация, флотация. Общие запасы в мире (без России) около 660 млн т. Производство титановых концентратов в 1971 г. составило 3,6 млн т ильменитового, 0,42 млн т рутилового. Основные производители титановых концентратов за рубежом (в млн т): Австралия 1,18, США 0,66, Норвегия 0,64. В Канаде произведено 0,77 млн т титанового шлака, содержащего 70% TiO_2 .

Металлургический передел титановых руд дает в среднем 3% металлического титана с тонны руды, или 10% с тонны концентрата.

ОСНОВНЫЕ СФЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХРОМА И ТИТАНА

Использование хрома в промышленности. Хром — один из самых важных легирующих элементов, применяемых в черной металлургии. Добавка хрома к обычным сталям (до 5% Cr) улучшает их физические свойства и делает металл более восприимчивым к термической обработке. Хромом легируют пружинные, рессорные, инструментальные, штамповые и шарикоподшипниковые стали. В них (кроме шарикоподшипниковых сталей) хром присутствует вместе с марганцем, молибденом, никелем, ванадием. А шарикоподшипниковые стали содержат лишь хром (около 1,5%) и углерод (около 1%).

Нержавеющая сталь самой распространенной марки содержит 18% хрома и 8% никеля. Нержавеющие стали широко используются в химической и нефтяной промышленности. Высокохромистые стали, содержащие 25—30% Cr, обладают особой стойкостью к окислению при высокой температуре. Их применяют для изготовления деталей нагревательных печей. Сплавы, содержащие более 50% хрома, обладают весьма высокой жаропрочностью.

Сплавы хрома с никелем содержат до 20% хрома (остальное никель) и применяются для изготовления нагревательных элементов. Из хромоникелевых сплавов с добавлением молибдена и кобальта делают лопатки газовых турбин. Жаропрочностью обладают также хромокобальтовые сплавы, содержащие 25—30% хрома. Промышленность использует хром и как материал для антикоррозионных и декоративных покрытий.

Использование титана в промышленности. Развитие новой авиационной техники явилось главным стимулятором производства титана. Авиационная промышленность остается и главным потребителем титанового проката. Широко внедрены титановые сплавы в производство сосудов высокого давления для авиационной и космической техники.

Титан изначально предназначался для использования в военной и оборонной промышленности, но с течением времени он получает все большее распространение в мирных областях — народном хозяйстве, гражданской авиации, медицине и морских исследованиях, спорте и автомобилестроении. Титан в будущем будет использоваться в нефтяной и газовой отраслях для экономии веса плавающих в море нефтяных платформ.

Титановые сплавы делятся на несколько классов: конструкционные, жаропрочные, литейные и другие. В качестве основных легирующих добавок используются алюминий, молибден, олово, цирконий.

ВЫВОДЫ

В следующем столетии наиболее развитые страны мира будут нуждаться в сотнях ГВт дополнительных электрических мощностей. Одним из путей удовлетворения возрастающих потребностей в базовых электрических мощностях является внедрение в структуру электроэнергетики термоядерной электроэнергетики, основанной на использовании энергии термоядерного синтеза. Прогноз масштаба термоядерной энергетики в мире в начале следующего столетия даёт величины в 1500—3000 ГВт (эл.) установленной электрической мощности.



Михаил Леонидович Субботин, начальник лаборатории, исполнительный директор, ветеран атомной энергетики и промышленности
e-mail: msub@fc.iterru.ru



Дмитрий Константинович Курбатов, с.н.с., к.техн.н., лауреат премии им. И.В. Курчатова, ветеран атомной энергетики и промышленности
e-mail: kurbad@fc.iterru.ru



Лев Григорьевич Голубчиков, научный советник, к.ф.-м.н., ветеран атомной энергетики и промышленности
e-mail: levgol@fc.iterru.ru

На основе анализа материального состава демонстрационных термоядерных реакторов, рассматривающихся в качестве прототипов промышленных реакторов, можно предположить, что только 30% промышленных термоядерных реакторов будут использовать ванадиевые сплавы как конструкционные материалы. Такие реакторы в начале следующего века будут производить от 500 до 1000 ГВт (эл.) электрической энергии. Учитывая значительную неопределенность прогноза на период до 100 лет,

можно предположить, что такой энергетике потребуется на ближайшие 50 лет как минимум от 400 до 1000 кт ванадиевых сплавов.

Анализ сырьевой базы и методов получения металлического ванадия и его основных легирующих элементов хрома и титана показывает, что обеспечение широкомасштабной термоядерной энергетики ванадиевыми сплавами как конструкционным материалом не представит в будущем значительных проблем, если между настоящим временем и прогнозируемым не будут найдены другие важные применения этих элементов. Для снижения потребностей в ванадии и других компонентах ванадиевых сплавов в России предложена и разрабатывается технология их переработки и возврата в термоядерную энергетику.

Основным методом получения ванадия еще продолжительное время останется переработка ванадиевых шлаков металлургического производства, и без развития побочной сырьевой базы получения ванадия выйти на необходимый объем ванадия для обеспечения широкомасштабной термоядерной энергетики может оказаться проблематичным.

В связи с широким использованием ванадия и легирующих его элементов в промышленности, в том числе оборонной, ванадий, титан и хром относят к стратегическим материалам. Использование в термоядерной энергетике ванадиевых сплавов с относительно низким содержанием хрома ~5% против 9—13% в конкурентных им хромистых сталях даёт значительное преимущество ванадиевым сплавам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Shatalov G., Kirillov I., Sokolov Yu., Strebkov Yu., Vasiliev N.** RF DEMO Team, Russian DEMO-S reactor with continuous plasma burn — *Fusion Engineering and Design*, 2000, vol. 51—52, p. 289—298.
2. **Belyakov V.A., Bondarchuk E.N., Borisov A.A., Kirillov I.R., Kolbasov B.N., Leonov V.M., Shatalov G.E., Sokolov Yu.A., Strebkov Yu.S., Vasiliev N.N.** Russian concept of the DEMO demonstration fusion power reactor. — Report at the 8th Intern. Symp. on Fusion Nuclear Technology. Heidelberg, Germany, 1—5 October 2007. (To be published in *Fusion Engineering and Design*.)
3. **Альтовский И.В. и др.** Активация материалов реактора ДЕМО. Проект ДЕМО. Основы концепции демонстрационного реактора ДЕМО-С. Ч. III. — Москва, 1997.
4. **Nakicenovic N., Grubler A., McDonald A.** Global Energy Perspectives World Energy Council Internationals Institute for Applied Systems Analysis. Cambridge University Press, Cambridge UK, 1995.
5. **Shmidt John A., Jassby Dan J., Scott L., Pueyo M., Rutherford Paul H.** U.S. Fusion Future. PPPL-3492, October 2000.
6. **The EFDA Leader.** Socio-Economic Aspect of Fusion Power- Executive Summary. 18 April 2001.
7. **Tillack San M.S. and the ARIES Team.** Engineering Overview of ARIES Tokamak Power Plant. University of California Diego La Jolla, CA 92093-04117, 1996.
8. **EI-Guebaly L.A.** Neutronics aspects of ARIES-II and Aries-IV fusion power reactors. — *Fusion Technology of Wisconsin* March, 1992, UWFD-887.
9. **Cook I., Marbach G., Pace L.Di., Girard C., Taylor N.** Safety and Environmental Impact of Fusion. EFDA-S_RE1, April 2001. (Cook I., Marbach G., Pace L.Di., Girard C., Rocco P., Taylor N. Results, Conclusion, and Implications of the SEAFP-2 Programme for the SEAFP-2 Team.)
10. **A conceptual study of commercial fusion power plants.** Final Report of the European Fusion Power Plant Conceptual Study (PPCS). EFDA-RP_RE_5.0, April, 2005.
11. **Kikuchi M.** Report on Technical to the Feasibility of Fusion Energy to the Special Committee for the ITER Project. ASDEX Upgrade Seminar, March 8.
12. **Nishio S., Ushigusa K. et al.** Conceptual Design of Advanced Steady State Tokamak reactor (A-SSTR2).
13. **Okano K., Asaoka Y. et al.** Compact Reversed Shear Tokamak reactor with a superheated steam cycle. — *Nucl. Fusion*, 2000, vol. 40, p. 635—646.
14. **Nishio S. et al.** Prototype tokamak fusion reactor based on SiC/SiC composite material focusing on easy maintenance. — *Fusion Engineering and Design*, 2000, vol. 48, № 3, p. 271—279.
15. **Атрошенко С.Н. и др.** Проект РФ ДЕМО. Основы концепции демонстрационного термоядерного реактора ДЕМО-С. Ч. IV. Раздел XIII. Описание конструкции систем и режимов работы реактора. — М.: РИЦ «Курчатовский институт», Институт ядерного синтеза, 2000.
16. **Bartenev S.A., Ciampichetti A., Firsin N.G., Forrest R.A., Kolbasov B.N., Kvasnitskij I.B., Romanov P.V., Romanovskij V.N., Zucchetti M.** Recycling of vanadium alloys in fusion reactors. — *J. of Nuclear Materials*, 2007, vol. 367—370, p. 892—896.
17. **Bartenev S.A., Kvasnitskij I.B., Kolbasov B.N., Romanov P.V., Romanovskij V.N.** Radiochemical reprocessing of V—Cr—Ti alloy and its feasibility study. — *J. of Nuclear Materials*, 2004, vol. 329—333, p. 406—410.
18. **Zucchetti M. et al.** A zero-waste option: recycling and clearance of activated vanadium alloys. — *Nuclear Fusion*, 2007, vol. 47, p. S477—S479.
19. **Dolan T.J., Butterworth G.J.** Vanadium Recycling for Fusion Reactors. EGG-FSP-10378. April 1994. Idaho National Engineering Laboratory.
20. **Ляпишев Л.М.** Ванадий в черной металлургии. — М.: Металлургия, 1983.
21. **Борисенко Л.Ф.** Перспективы производства ванадия за счет комплексных источников сырья. — М., 1974.
22. **Патент Японии 54-14123**
23. **Ram P.** Application of supercritical extraction. — *Chem. Eng. World*, 1989, vol. 24, № 7.
24. **Ефимов Ю.В. и др.** Ванадий и его сплавы. — М.: Наука, 1969.
25. **Общие правила безопасности для предприятий и организаций металлургической промышленности.** — М.: Металлургия, 1977.
26. **Татарнинов П.М.** — В сб.: Хромиты. Под ред. Е.Г. Багратуни. — М.: Министерство геологии и охраны недр СССР. Всесоюзный научно-исследовательский институт, 1943, вып. 15.
27. **Архив новостей** Актюбинской области от 20.03.2003.
28. **Мальшев И.И.** Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. — М., 1957.
29. **Борисенко Л.Ф.** Месторождения титана. — В кн.: Рудные месторождения СССР, т. 1. — М., 1974.