

## ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИРКОНИЯ С НИЗКИМ (< 0,01%) СОДЕРЖАНИЕМ ГАФНИЯ

**В.Н. Безумов, А.И. Дунаев, Г.Н. Титов**  
(ГНЦ РФ ВНИИИМ им. академика А. А. Бочвара, г. Москва, Россия)

*Представлены результаты исследований и разработки технологии получения порошка металлического циркония с низким < 0,01% содержанием гафния. Определены технологические показатели процесса электролиза при получении циркония как при использовании в качестве питающей соли гексафторцирконата калия, так и тетрафторида циркония.*

Снижение содержания гафния в цирконии с ~0,04 % до < 0,01% является одной из главных задач усовершенствования действующей электролитической технологии производства циркония.

Факторами, определяющими процесс электролиза как рафинирующий по гафнию, являются соотношение содержания циркония и гафния в расплаве, состав и температура электролита, содержание гафния в исходных солях. В действующей технологии используют гексафторцирконат калия, очищенный от гафния методом фракционной (Hf/Zr+Hf ≈ 0,08%) пере-кристаллизации. В результате рафинирующего эффекта процесса электролиза из данной соли получают порошок металлического циркония с содержанием Hf ≈ 0,04%. Исходя из уравнений концентрационно - температурной зависимости равновесных потенциалов циркония и гафния во фторидно-хлоридных расплавах и их линейного характера [1]:

$$E_{Zr} = -3,54 + 5,33 \cdot 10^{-4}T + 1,984/n \cdot 10^{-4}T \lg[ZrF_6^{2-}] / [F^-]^m \text{ V};$$

$$E_{Hf} = -3,94 + 9,50 \cdot 10^{-4}T + 1,984/n \cdot 10^{-4}T \lg[HfF_6^{2-}] / [F^-]^m \text{ V};$$

$$E = \alpha + \beta T,$$

([Zr], [F], [Hf] - мольно-долевые концентрации; значение  $\alpha = \text{const}$ ; значение  $\beta$  возрастает с увеличением мольно-долевой концентрации металла и фтора в электролите), следует, что увеличение концентрации металла и фтора в электролите или снижение температуры сдвигают равновесные потенциалы в более электроотрицательную область. Причём значение потенциала выделения гафния более электроотрицательно, чем циркония [1-3]. Таким образом, увеличение

концентрации циркония и фтора в электролите будет влиять на эффективность разделения циркония и гафния при электролизе во фторидно-хлоридных расплавах.

Для исследований и отработки режимов электролиза использовали как - лабораторный, так и промышленный электролизёры. Начальные значения катодной и анодной плотности тока составляли:  $I_k \sim 3,5 \text{ a/cm}^2$  и  $I_a \sim 0,2 \text{ a/cm}^2$  соответственно [4]

В качестве исходной соли использовали как гексафторцирконат калия с различным содержанием гафния (от ~ 0,1 до ~ 0,03%), так и тетрафторид циркония с содержанием гафния не более 0,015%.

На промышленном электролизёре была проведена серия экспериментов по изучению эффективности разделения циркония и гафния при изменении состава электролита, содержания гафния в исходном гексафторцирконате калия и температуры расплава.

Для оценки распределения гафния по продуктам электролиза анализировали содержание гафния в солях катодного осадка, порошке металлического циркония, продуктах переработки катодного осадка. Эффективность процесса получения циркония с низким содержанием гафния оценивалась по содержанию гафния и других примесей в порошке и извлечению. Результаты исследований и разработки технологии представлены на рис. 1,2 и в табл. 1.

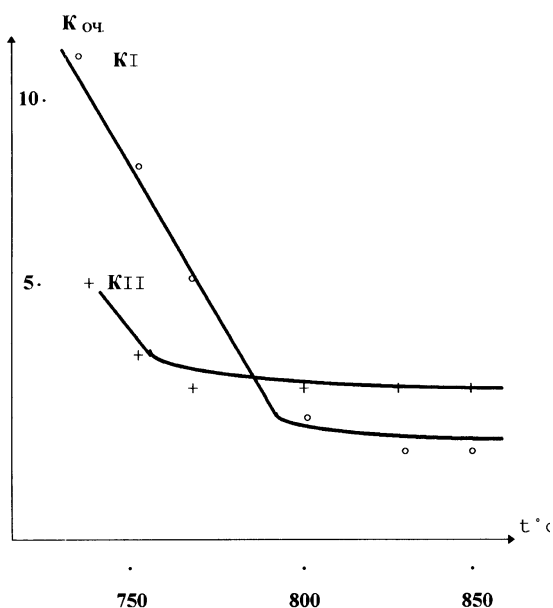


Рис.1.Изменение  $K_{очистки}$  циркония от гафния в зависимости от температуры расплава

На рис.1 показано изменение коэффициента очистки циркония от гафния от температуры электролиза при содержании гафния в исходной соли 0,12% к цирконию, где:

$K_1 = \text{Hf}/\text{Zr}+\text{Hf}$  (солевая фаза катодного осадка) :  $\text{Hf}/\text{Zr}+\text{Hf}$  (металл);

$K_2 = \text{Hf}/\text{Zr}+\text{Hf}$  (исходный гексафтор-цирконат калия):  $\text{Hf}/\text{Zr}+\text{Hf}$  (металл).

Из рис.1 видно, что значение  $K_2$  уменьшается с повышением температуры расплава и составляет при температуре и составе действующего процесса электролиза (770 ° C, Zr = 5-6%, CL= 9-11%) ~2,5 [4].

При этом получают порошок циркония с содержанием гафния ~ 0,04%. Из этого же рисунка видно(см. значения  $K_1$ ), что гафний при электролизе концентрируется в солевой фазе катодного осадка. До 80% гафния, поступающего с катодным осадком концентрируется в растворимой солевой фазе катодного осадка (Табл.1).

При использовании гексафторцирконата калия с содержанием гафния не более 0,03%, при содержании циркония в расплаве 8-10% и хлора 3-6% удается получить порошок металлического циркония с содержанием гафния - 0,004%. Но при этом извлечение циркония снижается на 25% за счет повышенного слива электролита.

Таблица 1

Распределение гафния по продуктам электролиза

Продукты электролиза, оборотные продукты	Масса, г	Содержание циркония в продукте				Содержание гафния в продукте		Распред. Гафния по продуктам перераб. катодного осадка, % к исх.
		Zr общий		Zr металлический		% масс.	г	
		%	г	%	г			
Катодный осадок	500,0	27,9	139,5	19,4	97,0	0,012	0,06	-
порошок Zr металл.	96,4	-	-	-	-	0,0043	0,004	6,9
Цирконий содерж. соли из катод. Осадка	170,9	34,0	58,2			0,028	0,047	78,3
Шлам после обработки катодного осадка	12,8					0,015	0,002	3,2
Соли катодного осад. не содерж. Цирконий	219,9							
ИТОГО	500,0						0,053	88,4

Другие составы электролита, например с повышенным содержанием хлора, также способствуют снижению содержания гафния в металле за счет снижения температуры процесса, но обладают существенными недостатками: еще большее количество сливаемого электролита и значительное повышение содержания кислорода и хлора в по-

рошке металлического циркония. Таким образом, для получения циркония с пониженным содержанием гафния процесс следует проводить при содержании циркония в электролите 8-10%, хлора- 3-6%. На рис. 2 представлены результаты исследования зависимости содержания гафния в порошке металлического циркония от его содержания в ис-

ходном гексафтор-цирконате калия в электролитах, используемых при получении циркония с низким содержанием гафния.

**Hf, % в Zr**

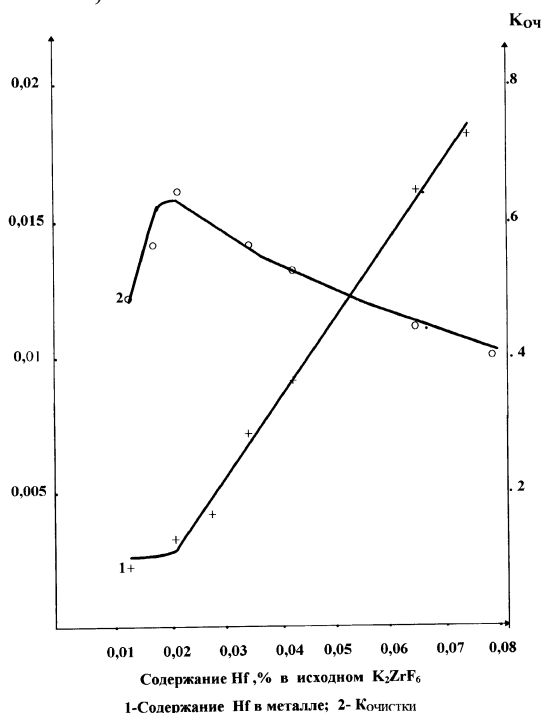


Рис. 2. Изменение  $K_{очистки} Zr$  от Hf в зависимости от содержания Hf в исходном  $K_2ZrF_6$

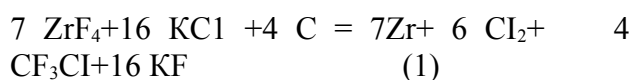
Из данного рисунка видно, что для получения циркония с содержанием гафния менее 0,01% его содержание в исходной соли не должно превышать 0,03-0,04% к цирконию. Обобщая вышеизложенное следует вычлени главную проблему при получении электролитического циркония с содержанием гафния к цирконию 0,005-0,01% -это низкие извлечения как при производстве гексафторцирконата калия, так и при получении металлического циркония электролизом. Для решения данной проблемы наиболее доступным путем пришли к выводу- использовать тетрафторид циркония в качестве питающей соли.

#### ОСВОЕНИЕ ТЕТРАФТОРИДА ЦИРКОНИЯ (ТФЦ) НА ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВО ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Для решения проблемы создания крупномасштабного производства электролитического циркония с содержанием гафния  $\leq 0,005$ -< 0,01% возникла необходимость в освоении на электролизе в качестве питающей соли тетрафторида циркония

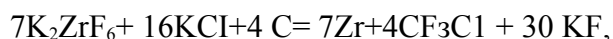
(Т Ф Ц). В основе технологии производства Т Ф Ц лежит экстракционное разделение Zr и Hf в азотнокислых растворах, поэтому ТФЦ получают с более низким содержанием гафния чем гексафторцирконат калия, очищаемый от гафния методом фракционной кристаллизации и применяющийся в настоящее время для электролиза. ТФЦ производят на ГНТП «Цирконий»

(г.Днепродзержинск, Украина); в качестве исходного сырья используют оборотный гексафторцирконат калия производства (ОАО ЧМЗ г.Глазов, Россия) с содержанием гафния не менее 1,5% к цирконию. Для электролиза используют ТФЦ без сублимационной очистки, так называемый. «черновой». Особенностью ТФЦ по сравнению с ФЦК является отсутствие 2-х молекул KF, поэтому процесс электролиза представлен уравнением:



В этом случае при обычном составе электролита процесс электролиза происходит без периодического слива электролита, что обеспечит повышение прямого выхода порошка, в том числе и при получении Zr с содержанием Hf  $\leq 0,005 \leq 0,01\%$

При использовании гексафторцирконата калия (ФЦК) процесс электролиза представлен уравнением:



процесс сопровождается сливом электролита, что существенно снижает извлечение, в особенности при получении порошка с низким ( $\leq 0,005\%$ - < 0,01%), содержанием гафния. Для электролиза использовали ТФЦ производства ГНТП «Цирконий».

Основными проблемами при использовании «чернового» ТФЦ в электролизе расплавов являются:

- нестабильность по содержанию некоторых примесей,
- гигроскопичность и склонность к гидролизу;
- высокая дисперсность.

Тетрафторид циркония подвергали входному контролю на содержание примесей:  $H_2O$ ;  $O$ ;  $Ni$ ;  $Fe$ ;  $Hf$ ;  $Si$ ;  $Al$ . Извлечение порошка из катодного осадка осуществляли гидро-металлургическим методом. При получении порошка соответствующего ТУ его направляли на изготовление слитков сплава, заготовок и твэльных труб с проведением пооперационного контроля.

#### **ВХОДНОЙ КОНТРОЛЬ ТФЦ. АНАЛИЗ И СОПОСТАВЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТФЦ ( $ZrF_4$ ) И ФЦК ( $K_2ZrF_6$ )**

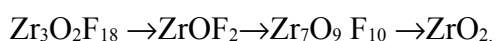
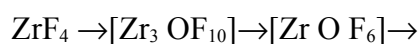
Сопоставление значений содержания примесей, полученных в результате входного контроля проб ТФЦ, анализа арбитражных проб и показанных в паспорте-сертификате, показало, что: (табл.2)

- содержание  $Hf$  в ТФЦ стабильно и не превышает требований ТУ;
- значение содержания примесей  $O$ , и в отдельных случаях  $Ni$ , нестабильно, и превышает требования ТУ на ТФЦ, в частности по 0 до 60% случаев.

Это осложняет прямое использование ТФЦ. Источниками загрязнения электролитического порошка кислородом, исключая аварийные ситуации, могут быть только исходные реагенты ТФЦ или ФЦК и хлористый калий.

Повышенное и неоднородное содержание кислорода в черновом ТФЦ в большей мере связано со склонностью этой соли к гидролизу и ее гигроскопичностью. В отличие от ТФЦ ( $ZrF_4$ ), применяющийся в настоящее время ФЦК ( $K_2ZrF_6$ ) менее гигроскопичен и более устойчив к гидролизу, содержание кислорода в ФЦК не превышает 0,03% к циркониию.

При сравнении данных по пирогидролузу ФЦК и ТФЦ установлено, что скорость пирогидролуза ТФЦ в три раза выше, чем скорость пирогидролуза ФЦК. Кроме того, в интересующем нас температурном интервале пирогидролуз ТФЦ протекает с образованием ряда оксофторидов [5]:



Необходимо также учитывать гигроскопичность фтористых солей циркония. Так, если ФЦК можно хранить на воздухе без ущерба для его качества, то ТФЦ крупностью 200 мкм при контакте с воздухом 32, 75, 85, 90% влажности изменяет свой вес на  $0,23 \times 10^{-3}$  %/час;  $5 \times 10^{-3}$  %/час;  $40 \times 10^{-3}$  %/час,  $50 \times 10^{-3}$  %/час соответственно.

Исходя из результатов входного контроля, сопоставления физико-химических свойств ТФЦ и ФЦК и причин брака ТФЦ по кислороду и никелю были проработаны режимы, обеспечивающие получение порошка с низким содержанием гафния и соответствующего требованиям ТУ.

#### **АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА ТФЦ**

Из ТФЦ, соответствующего требованиям ТУ, был получен порошок, соответствующий требованиям ТУ и с содержанием гафния  $\leq 0,004\%$ . Для совместной загрузки ТФЦ и ФЦК использовали ТФЦ с повышенным содержанием кислорода и никеля. В результате освоения тетрафторида циркония на электролизе при длительном пуске 10кА электролизера, без слива электролита установлено, что:

- прямое извлечение при использовании ТФЦ на 5-6% выше, чем по штатной технологии и более чем на 20% выше, чем при получении особо чистого по гафнию циркония, где используется гекса-фторцирконат калия (ФЦК);

- накопления примесей в порошке не происходит, во всех партиях содержание гафния не превышало 0,004%;

- температура расплава не превышает 750-780° С, что соответствует штатному режиму [4]. Анализ результатов изготовления труб из слитка на основе порошка, полученного из ТФЦ, по всем стадиям технологического процесса не выявил принципиальных различий качества труб по сравнению со штатными.







Результаты входного контроля партий ТФЦ, поступивших  
на «ОАО ЧМЗ»(июль-август 1996 г., средние от каждого 20<sup>го</sup> места)

№п/п	Партия	Zr, % масс.	Содержание примесей, % масс.								
			Fe	Al	Ni*( <sup>o</sup> )	Si	Ti	Cr	O*0	Hf	H <sub>2</sub> O**
ТУ 95. 1852-89 Не более		54,0	0,03	0,005	0,005	0,04	0,004	0,01	0,035- 0,040	0,01	0,05
1	6	53,5	0,018	0,009	0,005 (0,003)	0,02	0,004	0,005	0,67 (0,32)	0,008	0,055
2	7	53,5	0,016	0,0037	0,01 (0,003)	0,02	0,004	0,009	0,77 (0,32)	0,007	0,05
3	8	53,2	0,015	0,003	0,004 (0,002)	0,02	0,004	0,007	1,04 (0,37)	0,004	0,05
4	9	53,6	0,023	0,0036	0,016 (0,002)	0,02	0,004	0,009	0,60 (0,32)	0,0047	0,06
5	10	53,6	0,015	0,006	0,063 (0,003)	0,02	0,004	0,007	0,79 (0,29)	0,0045	0,05

\*(<sup>o</sup>) Содержание Ni, O по паспорту-сертификату ;

\*\* К массе соли.

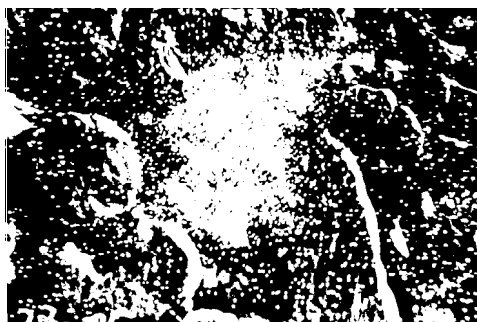


Рис. 3 Микрорентгеноспектральный анализ порошка фракции -100 +50 мкм, полученного из  $ZrF_4$  (изл. Fe)

#### ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОШКА

Исследовали порошки циркония, полученные электролизом ТФЦ и ФЦК. Установили, что различие в химическом составе порошков заключается в более высоком содержании кислорода в порошке, полученном из ТФЦ. Во фракциях обоих порошков крупностью <50мкм содержание Fe, Ni, O повышенное. Морфология обоих порошков идентична.

При микрорентгено-спектральном анализе во фракциях < 50мкм обоих порошков обнаружены включения, содержащие Fe, Ni, K, Ca, Cl, Si (рис.3, 4).

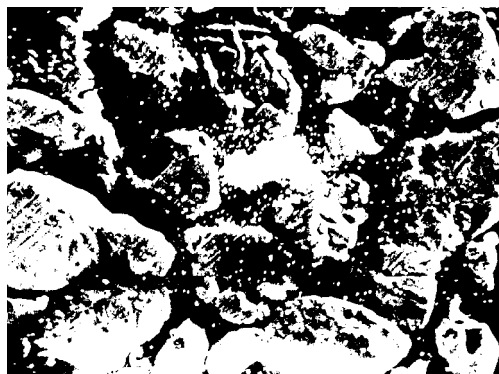


Рис.4 Микрорентгеноспектральный анализ порошка фракции -100+50мкм, полученного. Из  $K_2ZnF_6$  (изл. Fe)

Таким образом, на основании комплексных исследований порошок циркония полученный с использованием ТФЦ может быть рекомендован для выплавки слитков сплавов, используемых для изготовления твэльных труб с содержанием Hf  $\leq 0,005\%$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология получения циркония с низким  $\leq 0,005\%$ -<0,01% содержанием гафния при использовании в качестве исходных солей гексафтор-цирконата калия и тетрафторида циркония.



2. Изучены основные показатели процесса электролиза и извлечения Zr из KO при длительном пуске герметичного электролизера с использованием ФЦК и ТФЦ.

3. Проведен сопоставительный анализ физико-химических свойств ТФЦ и ФЦК.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов М.В. и др. Труды института электрохимии//, УФАН, 1961, вып.2, с.23.

2. Смирнов М.В. и др. Труды института электрохимии// УФАН, 1961, вып.2, с.63.

3. Огарёв А.Н. и др. Доклады Советской делегации на 2 -и международной конферен-

ции по мирному использованию атомной энергии, т.3. Атомиздат. 1959. с. 494.

4. Каплан Г.Е., Силина Г.Ф., Остроушко Ю.И. Электролиз в металлургии редких металлов. Metallurgizdat. 1964. с. 188-214.

5. Годнева М.М., Мотов Д.В. Химия фтористых соединений циркония, Л: Наука 1971.