

УДК 669:296:554.6.018.47:681.518.25

*А.П. Мухачев^а, В.Г. Нефедов^б, Д.О. Єлатонцев^{а, в}***АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОДЕРЖАННЯ ЦИРКОНІЮ**^а Інститут геотехнічної механіки ім. Н.С. Полякова Національної академії наук України, м. Дніпро, Україна^б ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна^в Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, Україна

Сьогодні реакторний цирконій у промисловому масштабі одержують металотермічним і електрохімічним способами. Електролітичне одержання цирконію реакторної чистоти в герметичному електролізері є більш економічно вигідним, порівняно з металотермічним, оскільки не вимагає йодидного рафінування і застосування металів-відновників (Na, Mg, Ca). Незважаючи на важливість даного виробництва, особливості його процесів в літературі наведені недостатньо повно. У роботі викладено результати промислових випробувань процесу електролізу в герметичному електролізері зі струмовим навантаженням 10 кА з розплавленого електроліту $KCl-KF-K_2ZrF_6$. На основі досягнутих технологічних показників був визначений вихід за струмом основних катодних і анодних реакцій і оцінені фактори, що впливають на них. Було проаналізовано склад живильних солей, механізм накопичення в електроліті калій фториду, збільшення концентрації якого призводить до анодного ефекту, що руйнує аноди. Розглянуто можливі механізми електрохімічного утворення фреонів, складені матеріальні баланси з усіх вихідних речовин і продуктів реакцій. Розраховано зміну густини електроліту в процесі електролізу, що дозволило обґрунтувати обсяг його щодобового зливу. Дрібнодисперсний вуглець і порошок цирконію, що утворилися в електроліті в результаті взаємодії з металевим калієм, не розділяються і виводяться на хімічний переділ, що знижує продуктивність процесу електролізу.

Ключові слова: електроліз, цирконій, вихід за струмом, електролізер, фреон.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-150-5-82-90

Вступ

Цирконій набув широких сфер застосування завдяки своїм унікальним ядерно-фізичним властивостям, корозійній і термічній стабільності, біосумісності [1]. Широкомасштабне застосування цирконію в атомній енергетиці у складі тепловидільних збірок розпочалося у 1954 році після створення першої у світі атомної електростанції.

Реакторний цирконій одержують за магнійтермічною хлоридною технологією (75%) і електрохімічним методом (25%). Його висока вартість перешкоджає широкому застосуванню виробів із цирконію в інших галузях промисловості, насамперед, хімічній, металургійній, машинобудівній

та медицині [2].

Цирконій, очищений від гафнію, є металом подвійного призначення, і його продаж контролюється сертифікатами кінцевих користувачів. Виробляють реакторний цирконій лише кілька країн: США, Англія, Франція, Китай, Індія та РФ. Мала частина цирконію у вигляді оборотів після очищення від домішок впровадження йодидним рафінуванням знаходить застосування у виробництві хімічного обладнання, низки виробів для медицини [1].

Україна використовує в ядерному паливі реакторів ВВЕР до 150 т виробів зі сплавів цирконію з ніобієм (Zirlo, E-110, E-125), що імпортуються із США. До 40 т реакторного цир-

© А.П. Мухачев, В.Г. Нефедов, Д.О. Єлатонцев, 2023

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).*A.P. Mukhachev, V.G. Nefedov, D.O. Yelatontsev*

конію на рік споживало виробництво оцтової кислоти в Сєверодонецьку.

Пластичний цирконій з природним вмістом гафнію практично не випускається через малий обсяг ринків його збуту. Реакторний цирконій через високу ціну є занадто високовартісним для комерційного використання. Багато дослідників вважають, що процес Кролла є складним, багатоопераційним, вимагає високовартісного і складного обладнання, потужних газоочисних систем для вловлювання хлору і не відповідає сучасним вимогам щодо захисту навколишнього середовища [2].

Численні дослідження з розроблення більш ефективного і дешевого електрохімічного процесу виготовлення порошку цирконію показують свою перспективність [3–6]. Порошки цирконію, одержані металотермічним методом із застосуванням натрію, магнію або кальцію, є вельми активними та пірофорними і застосовуються для виробництва металу методами порошкової металургії або переплаву. Порошки цирконію, одержані з розплавлених хлоридно-фторидних електролітів на основі K_2ZrF_6 методом електрохімічного осадження або електрорафінування, є перспективними для виробництва злитків, прокату та деталей методами порошкової металургії [7,8]. Крім того, вони є афінажними процесами видалення кисню й азоту з металу.

Порошки цирконію після електролізу можна переплавити в злитки чистого металу або його сплавів, зокрема складнолегованих, методом вакуум-дугового переплаву. Їх можна застосовувати і в сучасних 3D-процесах для одержання виробів складної форми [9]. Залучення в обіг цирконію з оболонок відпрацьованих ТВЕЛів можливе тільки методом електрорафінування в розплаві [2,10].

Процес електролізу об'єктивно має бути дешевшим за будь-який металотермічний метод, тому що як відновник використовується постійний струм, що виключає вартісні виробництва металів-відновників реакторної частоти (натрій, магній, кальцій). Першу дослідно-промислову установку на основі герметичного електролізера зі струмовим навантаженням 10 кА для одержання реакторного цирконію з K_2ZrF_6 із вмістом гафнію менше ніж 0,01% було створено на ВО ПХЗ (Україна). Технологічні результати дослідно-промислових випробувань були викладені в роботах [11–13].

Перехід на живлення електролізера K_2ZrF_6 , одержаним після екстракційного поділу цирко-

нію і гафнію, вимагає нових випробувань процесу електролізу, щоб підтвердити якість порошку, поліпшити технологію перероблення катодного осаду та анодних газів, знизити втрати цирконію і хлору, ліквідувати рідкі стоки, та знизити собівартість порошку за рахунок випуску попутної продукції.

Метою роботи є дослідження процесу електролітичного отримання порошку цирконію з електроліту $KCl-KF-K_2ZrF_6$, визначення основної та паралельних реакцій для складання матеріального балансу процесу, а також вивчення його недоліків.

Методика експерименту

Наплавлення електроліту при завантаженні сухими солями велося змінним струмом 2 кА за допомогою перемички графітової між анодами. При наплавленні електроліту до висоти 350–400 мм вводилася сіль цирконію і після розплавлення починали процес електролізу з електроліту 20% K_2ZrF_6 , 80% KCl , який тривав 48 годин у відкритому режимі на повітрі до появи надлишкового тиску анодного газу 0,00068 МПа. Порошок цирконію, одержаний у цей час, збирався в окрему партію і перероблявся автономно, оскільки був окислений до вмісту кисню 0,7%.

Протягом усього періоду випробувань регулярно відбиралися проби електроліту для визначення вмісту цирконію та хлору, замірялося та контролювалося виділення анодних газів. Накопичення електроліту визначали візуально та зливали його при перевищенні робочого рівня електроліту раз на добу при переході на відкритий режим. Катодний осад після охолодження аргоном зважувався та аналізувався на вміст порошку цирконію, солей калію. Електроліт зливався у ванну, охолоджувався повітрям, дробився і перероблявся. Катодний осад перероблявся за карбонатною схемою із застосуванням K_2CO_3 . Порошок Zr аналізували відповідно до вимог ТУ У 48-4-234-84 Порошок цирконію кальційтермічний.

Катодний осад відкритого та закритого режиму переробляли за автономними схемами. Порошок відкритого режиму прямував на йодидне рафінування і у вигляді прутків діаметром 20 мм надходив на металургійний переділ для одержання сплаву з ніобієм. Анодні газу охолоджувалися та очищалися за допомогою розчину $NaOH$ з одержанням гіпохлориту натрію марки «А».

У процесі електролізу було визначено:

- вагові характеристики живлячих солей;
- питомий ваговий вихід катодного осаду

та вихід за струмом;

- причини накопичення електроліту, періодичність його зливу;
- вихід і склад анодного газу;
- якість порошку цирконію при відкритому та закритому режимі;
- продуктивність електролізера та питома витрата електроенергії.

Режим електролізу

Запуск електролізера проводився з використанням трьох варіантів заповнення (живлення) ванни:

- сухим хлоридом калію;
- розплавом хлориду калію;
- електролітом.

При одержанні цирконієвого порошку електролізер працював у відкритому та закритому режимах. В останньому випадку електролізер був герметично закритий, а електроліз проводився в атмосфері анодних газів, хлору та фреонів. При цьому одержували цирконієвий порошок ядерної чистоти 99,9%. У відкритому режимі роботи цирконій насичувався киснем та азотом атмосфери та вимагав додаткового йодидного рафінування. Причинами роботи електролізера у відкритому режимі були:

1. Запуск електролізера в атмосфері повітря.
2. Перехід на скидання анодного газу шляхом його витяжки у момент зливу електроліту.
3. Заміна ножів та зріз катодного осаду кожні 15 діб.
4. Періодичне чищення катодів.
5. Чищення ресивера від пилу анодних газів.
6. Забивання шнека живильника.
7. Забивання вакуумних ліній.
8. Ремонт клапанів.
9. Вихід анода з ладу, його заміна на ходу.

10. Поворот анода кожні 25–30 діб.

11. Руйнування кірки солей на поверхні вручну.

Середня тривалість роботи електролізера за технологічний цикл 55 діб становить 20% або 11 діб. Тривалість роботи електролізера у закритому режимі становить 80%. Загальний вихід кондиційного металу (80% закритого режиму 20% після йодидного очищення) становив 80–85 кг на добу.

Для скорочення витрати анодів через руйнування нижньої частини, яка була занурена в електроліт на глибину 400 мм, анод був виконаний збірним: його циліндрична частина з'єднувалася з прямокутним різьбленням розміром 250×300×400 мм. При заміні анода змінювалася лише нижня частина. Це скоротило витрату графіту вдесьтеро.

Катодний осад перед зрізом мав розмір 200×250×350 мм, густину 2,2–2,5 г/см³ та вагу 300–360 кг.

Вихідні дані щодо роботи герметичного електролізера на 10 кА наведені в табл. 1.

Електролізер після наплавлення гарнісажу та виходу на закритий (герметичний режим) та досягнення температури 750^oC працює наступним чином. Згідно з регламентом вміст цирконію в електроліті становить 4,5±0,5%, що відповідає вмісту K₂ZrF₆ від 13,5 до 16,0%. Щогодини шнековим дозатором, а електролізер подається до 80 кг суміші солей K₂ZrF₆ і KCl, у співвідношенні 20% і 80%, відповідно. Наприкінці 20-годинного циклу температуру електроліту підвищують до 800^oC, вимикають електричний струм, зливають електроліт та зрізають катодний осад, що складається з порошку цирконію та солей електроліту. Охолодження катодного осаду виконувалось пропусканням його

Таблиця 1

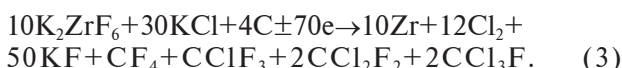
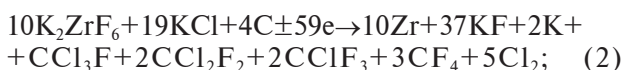
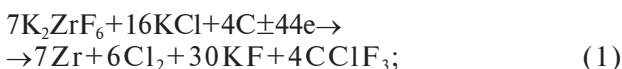
Вихідні дані для аналізу роботи герметичного електролізера з струмовим навантаженням 10 кА

Параметр	Значення
Струмове навантаження (фактичне), А	9600
Об'єм електролізера, м ³	4,0
Напруга, В	10–15
Густина струму анодна, А/см ²	0,2–0,3
Густина струму катодна, А/см ²	3,0
Об'єм електроліту, м ³	0,8
Температура електроліту, ^o C	750±30
Коефіцієнт машинного часу	0,85
Характеристика анодів: габаритний розмір, мм	250×300
кількість	6
Щільність електроліту, г/см ³	2,6
Вихід електролізера на робочий режим під час живлення ванни, діб:	
сухими солями	5
розплавом	3

крізь потік аргону.

Результати та обговорення

Процес електролізу може бути описаний такими рівняннями:



Хроматографічний аналіз анодних газів, що виходять з електролізера, показав наявність фреонів 11, 12, 13, 14 та хлору. Переробка катодного осаду показала, що в ньому знаходиться металевий калій, при взаємодії якого з водою виділяється водень, за обсягом якого можна розра-

хувати вагу калію, що утворюється. Наявність у катодному осаді до 1% вуглецю свідчить про появу осипу вуглецю в електроліті. Таким чином, рівняння з виділенням калію, фреонів та вуглецю буде найбільш об'єктивним.

Характеристика продуктів електролізу показана у табл. 2.

На підставі результатів виконували розрахунок завантаження сухих солей в електролізер на 10 кА.

Розрахунок завантаження солей в електролізер

Визначимо вихід струмом катодних продуктів за даними процесу електролізу.

Загальна продуктивність з кондиційного m_k та оборотного $m_{об}$ порошку складе:

$$m_{заг} = m_k + m_{об} = 80 + 20 = 100 \text{ кг}. \quad (4)$$

Молярна маса цирконію 91 г/моль, отже,

Таблиця 2

Досягнуті технологічні показники електролізу на електроліті $\text{K}_2\text{ZrF}_6 - \text{KF} - \text{KCl}$

	Параметр	Значення
Склад катодного осаду, %:	порошок Zr	28–33
	KCl	8,0
	KF	45,0
	K_2ZrF_6	11,0
Склад робочого електроліту, %:	вуглець	≤1,0
	KCl	16–22
	KF	66–72
	K_2ZrF_6	13,5–16,0
Склад живильних солей, %:	KCl	84
	K_2ZrF_6	16
Кількість електроліту, що зливається, кг/добу		200
Витрата анода, т(С)/т(Zr)		0,06
Виділення водню при вилуговуванні катодного осаду, м ³ /т(Zr)		12
Вихід за струмом, %		50–55
Вихід анодного газу, м ³ /год		1,7–2,0
Склад анодних газів, %:	хлор	60,0
	фреони (Ф-11, Ф-12, Ф-13, Ф-14)	35,0
	сполуки кисню	5,0
Вміст фреонів в анодному газі, %:	Ф-11	5±1
	Ф-12	4±1
	Ф-13	9±1
	Ф-14	18±2
Вихід катодного осаду, кг/добу		310–300
Крупність кондиційного порошку, мм		0,26
Вихід порошку Zr при закритому режимі електролізу, кг/добу		64
Вихід порошку Zr при відкритому режимі електролізу, кг/добу		16
Вихід оборотного порошку Zr, кг/добу		20±2
Винос електроліту з катодним осадом, кг/добу		200–210
Тривалість безперервної роботи електролізера до заміни анодів, діб		55
Вихід кондиційного порошку, т/рік		26–27

продуктивність у молях становить:

$$N_{Zr} = m_{zar} / M_{Zr} = 100000 / 91 = 1099 \text{ моль.} \quad (5)$$

де M_{Zr} – молярна маса цирконію, г/моль.

Оскільки в K_2ZrF_6 атомів калію вдвічі більше, ніж в молекулі, то це становитиме $1099 \cdot 2 = 2198$ моль, а фтору – в 6 разів більше, що становить 6594 моль.

Звідси, добова витрата K_2ZrF_6 у грамах становить:

$$n_{Zr}M_{Zr} + n_KM_K + n_F M_F = 1099 \cdot 91 + 2198 \cdot 39 + 6594 \cdot 19 = 311017 \text{ г.} \quad (6)$$

де M_K – молярна маса калію; M_F – молярна маса фтору.

Якщо 311 кг становить 16% вагових K_2ZrF_6 , то 84% KCl – приблизно 1633 кг. У молях вміст хлориду калію, необхідного для участі у катодному процесі, становить:

$$n_{KCl} = m_{KCl} / M_{KCl} = 1633000 / (39 + 35,5) = 21919 \text{ моль.} \quad (7)$$

Звідси добовий прихід речовин у молях:

- цирконій Zr – 1099 моль;
- калій у суміші солей $K_2ZrF_6 + KCl = 2198 + 21919 = 24117$ моль;
- фтор F^- – 6594 моль;
- хлор Cl^- – 21919 моль.

Розрахунок виходу за струмом катодних продуктів

Кількість електрики, що пішла на електроліз, за добу:

$$Q_{\Sigma} = I \tau q = 9600 \cdot 24 \cdot 0,85 = 192000 \text{ А} \cdot \text{год.} \quad (8)$$

де q – коефіцієнт машинного часу.

Електрохімічний еквівалент цирконію $k_{Zr} = 91 / (4 \cdot 26,8) = 0,849$ г/(А·год).

На одержання 100 кг електролітичного цирконію витрачається:

$$Q_{Zr} = m_{Zr} / k_{Zr} = 100000 / 0,85 = 117785 \text{ А} \cdot \text{год.} \quad (9)$$

Звідси вихід за струмом цирконію складе:

$$V_c = Q_{Zr} / Q_{\Sigma} = 117785 / 192000 = 0,61. \quad (10)$$

Відповідно, вихід за струмом калію $V_c(K) = 0,39$.

Отже, на одержання металічного калію на катоді витрачається наступна кількість електри-

ки:

$$Q_K = Q_{\Sigma} - Q_{Zr} = 192000 - 117785 = 74215 \text{ А} \cdot \text{год,} \quad (11)$$

унаслідок чого утворюється калію:

$$m_K = k_K \cdot Q_K = 1,45 \cdot 74215 = 17611 \text{ г або } 2759 \text{ моль.} \quad (12)$$

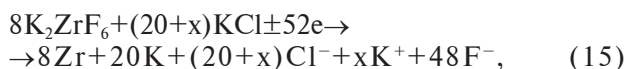
Співвідношення кількості одержаних металевих цирконію та калію складає:

$$m_K / m_{Zr} = 2759 / 1099 \approx 2,5. \quad (13)$$

У цілих числах цьому співвідношенню відповідають стехіометричні множники 4 і 10 або 8 і 20 цирконію та калію. Для подальших розрахунків приймаємо, що на катоді розрядилося 8 моль цирконію та 20 моль калію. Для цього через електроди має пройти електрики:

$$Q_c = 8 \cdot 4 + 20 \cdot 1 = 52 \text{ Фарадеїв.} \quad (14)$$

Оскільки і число Фарадея, і фтор позначаються буквою «F», для зручності у рівнянні реакції кількість електрики позначатимемо «e». Оскільки не весь калій бере участь у катодному процесі, а ще й зв'язується у фторид калію, що накопичується (табл. 1), для катодних продуктів реакції можна записати:

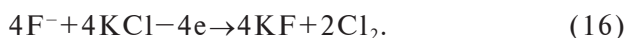


де x – кількість іонів калію, які беруть участь у катодному відновленні, але забезпечують сировиною анодні реакції.

Незважаючи на те, що потенціал калію більш негативний, ніж у цирконію, він є обов'язковим продуктом катодних реакцій. Його наявність у катодному осаді підтверджується виділенням водню при вилуговуванні (табл. 1) і займанням електроліту, що зливається при контакті з повітрям. Атоми хлору та фтору беруть участь в анодних процесах утворення молекулярних речовин та фреонів різного складу.

Розрахунок кількості утворення анодних продуктів

На аноді відбувається розряд іонів фтору, який у момент виділення взаємодіє із хлором за реакцією:



Фторид калію, що утворюється, накопичується

ся в електроліті. Наведений механізм викликає сумніви, оскільки потенціал виділення фтору приблизно на 1,5 В негативніший, ніж у хлору. Тому в першу чергу має розряджатися хлор. Крім того, цей механізм не передбачає утворення фреонів.

Можна припустити, що в результаті сильної деполаризації при взаємодії з вуглецем потенціал розряду фтор-іонів знижується з 2,93 В до 0,9 В, що нижче потенціалу розряду іонів хлору, рівного 1,2 В при температурі 700°C. При цьому на аноді протікають дві електрохімічні реакції:



На фториді вуглецю потенціал розряду іона хлору знижується до 0,78 В і при цьому може протікати реакція:

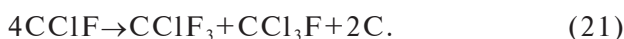


При взаємодії CF з хлором утворюються термодинамічно нестійка сполука CClF, яка розпадається на ряд більш стійких фреонів складу $\text{CCl}_m\text{F}_{4-m}$ (де $m=0, 1, 2, 3$). CClF вступає в реакції диспропорціонування з утворенням наступних сполук:

фреона-12:



фреона-11 і фреона-13:

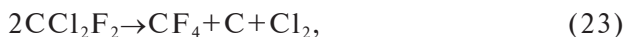


Фреон-14 може утворитися за наступними реакціями:

з фреону-13 та CClF:



з фреону-12:



з CClF:



З наведених даних видно, що на виділення хлору за реакцією (17) і на утворення вихідного CClF за реакцією (19) витрачається по 2e.

За даними аналізу в анодному газі знахо-

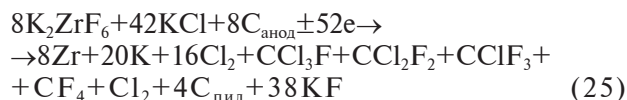
диться до 60% хлору, який виділяється безпосередньо при електролізі калію хлориду (17) і входить до складу фреонів (23), (24). Можна припустити, що на утворення хлору (17) витрачається приблизно 60% електрики, а на фреони – 40% або приблизно 21e.

60% кількості електрики відповідають $52 \cdot 0,6 = 31,2 \Phi$, приймаємо 32. Тоді утворюється 16 моль Cl_2 , але в утворення фреонів – 20 Фарадеїв електрики. Перевіримо це співвідношення балансом електронів освіти фреонів по реакціям (20)–(24).

На утворення 1 моль Ф-12 витрачається 4e, на утворення суми Ф-11 та Ф-13 – 8e, на утворення Ф-14 – 6e за реакцією (22) та 8e за реакціями (23)–(24). Можна припустити, що реакція (22) одержання Ф-14 вірогідніша, оскільки вимагає участі меншої кількості електрики і не вимагає участі хлору.

Стехіометричне рівняння електродних процесів

При утворенні фреонів за реакціями (20), (21) і (22) витрачається 8 моль вуглецю (згоряння анодного графіту), 10 моль атомів фтору, 18 моль атомів хлору та електроліт виділяється 4 моль графітового пилу і 1 моль хлору. Врахування продуктів анодних реакцій дозволяє записати стехіометричне рівняння реакції:



Відповідно до реакції (25) анодні газу складаються з 17 моль хлору та 4 моль фреонів, тобто вміст вільного та зв'язаного хлору в анодних газах дорівнює 80%.

Участь 42 атомів хлору в анодному процесі забезпечує множник 42 перед сіллю KCl в лівій частині рівняння. В цьому випадку в лівій частині рівняння знаходиться всього $42 + 16 = 58$ атомів калію та 48 атомів фтору.

З реакції (25) випливає, що в електролізері живильних солей повинно бути не 21919 г (за реакцією (7)), а 46030 г. Тоді x (по реакції (15)) дорівнює 21 моль або 24111 г в добовому завантаженні в електролізер.

Якщо перевірити баланс по атомам калію, виходить, що в правій частині рівняння має бути $58 - 20 = 38$ атома калію у солі KF, що утворюється. Баланс фтору показує, що з 48 атомів фтору 10 атомів йде на утворення фреонів, а на KF залишається 38 атомів фтору. Отже, баланс зійшовся.

Для того щоб склад фреонів у стехіометричному рівнянні реакції (25) відповідав складу фреонів в анодному газі, необхідно ввести дробові множники: 0,8 для Ф-11, 4,8 для Ф-12, 0,8 для Ф-13 і 1,6 для Ф-14. На думку авторів, у такій деталізації немає сенсу, оскільки у вихідних даних для розрахунку та в стехіометричному рівнянні реакції (25) не враховується неминуче згоряння вуглецю при взаємодії з домішками води в солях при недостатньому їх осушуванні.

Розрахунок вмісту калію

За даними регламенту при вилуговуванні катодного осаду виділяється 12 м³ водню на 1 т порошку. Вміст цирконієвого порошку в катодному осаді становить 28–33%, вага електроліту, що складається з Zr, K, KF, KCl і C у такому разі дорівнює приблизно 650 кг. За стехіометричним рівнянням (25) в 4387 г електроліту міститься 780 г металевого калію. Відповідно, в 650 кг вміст калію складе 115,6 кг або 2963 моль. При вилуговуванні протікає реакція:



у якій виділяється 1481,5 моль водню. Це відповідає обсягу водню:

$$V_{\text{H}_2} = 1481,5 \cdot 22,4 \approx 33186 \text{ дм}^3. \quad (27)$$

Оскільки реально зафіксовано виділення 12000 дм³ водню, то можна вважати, що металевого калію в електроліті приблизно 2,8 рази менше, тобто не 20, як у рівнянні (25), а 7 моль. Отже, 13 моль вступило у побічні реакції в електроліті.

Побічні реакції в об'ємі електроліту

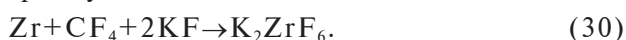
В об'ємі електроліту при 750°C протікають реакції відновлення калієм цирконію з утворенням дрібнодисперсного порошку:



взаємодії калію з молекулярним хлором:



та фторування цирконію фреонами в об'ємі електроліту:



Згідно з даними табл. 2 за годину при струмовому навантаженні 9600 А виділяється 1,7–2,0 м³/год хлору, що відповідає 76–89 моль. При проходженні 52 Фарадеїв електрики або

1393,6 А·год кількість виділеного хлору становить 11–13 молей. Можна вважати, що різниця в кількості хлору, що розряджається на аноді і виділяється з електролізера, пов'язана саме з взаємодією з калієм реакції (29). Отже, на реакцію (29) витрачається 17–11=6 моль газоподібного хлору, що зв'яже 12 моль металевого калію з 20 до стехіометричною реакцією. Отже, рівняння (29) можна переписати наступним чином:



Визначити кількість калію, що відновлює цирконій реакції (28), можна з наступного розрахунку. В електролізер щогодини подається до 6 кг цирконію при витраті на електроліз 5 кг. У надлишковому кілограмі міститься приблизно 11 моль цирконію, що у перерахунку на стехіометричні 52 Фарадеїв електрики становить 1,6 моль. Таким чином, рівняння (28) має виглядати як:



Дрібнодисперсний цирконій, що утворюється в результаті металотермічної реакції, накопичується в електроліті і переробляється разом з електролітом. Частина його може вступати у взаємодію з фреонами.

За даними табл. 2 при вилуговуванні катодного осаду по реакції (26) виділяється водень, в кількості 12 м³/т цирконію. Якщо вважати, що маса цирконію в катодному осаді 100 кг із 300 кг на добу, то обсяг водню відповідно дорівнює 1,2 м³ або приблизно 54 моль водню припадає на 1098 моль цирконію. При перерахуванні 8 моль цирконію в реакції (24), це становить приблизно 0,5 моль водню:



Всього на реакції (31), (32) і (33) витрачається приблизно 19,4 з 20 моль калію. Отже, практично весь металевий калій, що утворився на катоді, витрачається на побічні процеси в об'ємі електроліту.

Проаналізуємо співвідношення хлору та фреонів в анодних газах. За даними аналізу (табл. 2), співвідношення хлор/фреони=60%/35%. Якщо з 16 моль хлору (по реакції (25)), 6 моль витрачається на хлорування калію, залишається співвідношення хлору і фреонів 10 до 4, або 70% до 30%. Це приблизно відповідає даним табл. 2.

Витрата графітових анодів

Відповідно до реакції (25) на 8 моль (728 г) металевого цирконію, що утворюється, припадає 8 молей вуглецю (96 г), що бере участь в анодних процесах. Оскільки за даними табл. 2 витрата анода становить 0,6 т на 1 т цирконію, можна вважати, що основна руйнація анодів зумовлена не утворенням фреонів, а нерівномірністю структури анодного матеріалу, можливою наявністю пір, локалізацією анодних процесів на окремих ділянках анодів та утворенням осипу твердих частинок анодного матеріалу. В результаті цього в катодному осаді з'являються дрібні вуглецю в кількості до 1%.

Розрахунок зміни щільності та об'єму електроліту в процесі роботи електролізера

Приймаємо, що при плавленні солей, тобто при фазовому переході «тверде тіло–рідина», щільність речовин змінюється на кілька відсотків і її можна не враховувати. Щільність вихідних речовин та продуктів реакції за довідниковими даними становить, г/см³: K₂ZrF₆ 3,5; KCl 1,98; KF 2,2; Zr 6,51; K 0,856; C 1,40-1,75.

Відповідно до стехіометрії у реакцію вступають 8 моль (2264 г) K₂ZrF₆ та 42 моль (3129 г) KCl. Об'єм K₂ZrF₆ дорівнює: 2264/3,5≈261 см³.

Аналогічно, обсяг хлориду калію дорівнює 3129/1,98=1580 см³. З урахуванням того, що сумарна вага солей дорівнює 5393 г, а об'єм V=1580+261=1841 см³, щільність вихідної суміші дорівнює 5393/1841=2,93 г/см³.

Визначимо густину катодного осаду.

Маса продуктів реакції (25) з урахуванням (33) та (34) дорівнює: Zr=8·91=728 г; Zr(вторинний)=1,6·91=145,6 г; KF=38·74,5=2831; KCl(вторинний)=12·74,5=894 г; C=4·12=48 г. Всього 4646,6 г.

Об'єм Zr=(728+145,6)/6,51≈134 см³; KF=2831/2,2=1270 см³; KCl=984/1,98≈452 см³; C=48/1,4=34 см³. Сумарний об'єм 2100 см³. Кінцева щільність електроліту 2,6 г/см³.

Визначимо щільність електроліту в кінці електролізу.

Маса Zr (вторинний)=1,6·91=145,6 г; KF=38·74,5=2831 г; KCl(вторинний)=12·74,5=894 г; C=4·12=48 г. Всього 3918,6 г.

Об'єм Zr(вторинний)=145,6/6,51≈22,4 см³; KF=2831/2,2=1270 см³; KCl=984/1,98≈452 см³; C=48/1,4=34 см³. Сумарний об'єм 1770,4 см³. Кінцева щільність електроліту 2,34 г/см³.

При проходженні 52 Фарадеїв електрики кінцевий обсяг електроліту збільшився на 2550–1841=709 см³. При добовому проходженні 192000 А·год (7164 Фарадеїв) обсяг електроліту

повинен збільшитися на 97678 см³. З урахуванням густини електроліту 1,72 г/см³, це становитиме 168 кг. Якщо рахувати щільність катодного осаду 2,2–2,5 г/см³, то маса електроліту, що виноситься з електролізера, складе 244 кг. Реально, до зливу електроліту щодобово 200 кг, з виносом електроліту з катодним осадом ще 200 кг. Це можливо тільки при значно більшому завантаженні солей в електролізер, щоб зберегти баланс об'єму електроліту.

Висновки

1. Розглянуто процеси при електрохімічному отриманні цирконію з електроліту складу KCl–KF–K₂ZrF₆ та обґрунтовано склад живильної суміші. Добовий прихід речовин складає: Zr – 1099 моль; K₂ZrF₆+KCl=24117 моль; F⁻ – 6594 моль; Cl⁻ – 21919 моль.

2. Визначено та теоретично обґрунтовано виходи за струмом електродних реакцій. Вихід за струмом цирконію складає 0,61, калію – 0,39.

3. Проаналізовано процес накопичення в електроліті фториду калію, що призводить до анодного ефекту та потребує періодичного зливу електроліту.

4. Обґрунтовано появу в електроліті дрібнодисперсного вуглецю, що утворюється при виділенні фреонів, та витрату графітових анодів.

5. Показано можливість перебігу побічних хімічних реакцій в електролізері, що впливають на склад і кількість отриманих продуктів, а саме відновлення цирконію металічним калієм, взаємодія металічного калію з газоподібним хлором і одержання фториду цирконію при взаємодії розплавленого металу з фреонами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Production of nuclear grade zirconium: a review* / Xu L., Xiao Y., Van Sandwijk A., et al. // *J. Nucl. Mater.* – 2015. – Vol.466. – P.21-28.
2. *Preparation of zirconium metal by electrolysis* / Li S., Che Y., Song J., et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2021. – Vol.168. – No. 6. – Art. No. 062508.
3. *Guang-Sen C., Okido M., Oki T.* Electrochemical studies of zirconium and hafnium in alkali chloride and alkali fluoride-chloride molten salts // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – Vol.20. – P.77-84.
4. *Electrochemical behavior of zirconium in molten NaCl–KCl–K₂ZrF₆ system* / Wu Y., Xu Z., Chen S., et al. // *Rare Met.* – 2011. – Vol.30. – P.8-13.
5. *Zirconium metal production by electrorefining of Zr oxycarbide* / Takeda O., Suda K., Lu X., Zhu H. // *J. Sustainable Metall.* – 2018. – Vol.4. – P.506-515.

6. *Electrochemical studies on the redox behavior of Zr (IV) in the LiCl-KCl eutectic molten salt and separation of Zr and Hf / Li S., Che Y., Song J., et al. // J. Electrochem. Soc. – 2020. – Vol.167. – No. 2. – Art. No. 023502.*

7. *Addition effect of fluoride compounds for Zr electrorefining in LiCl-KCl molten salts / Lee C.H., Kang D.Y., Jeon M.K., et al. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2016. – Vol.11. – No. 1. – P.566-576.*

8. *Electrochemistry of Zr (IV) in molten LiCl-KCl-K₂ZrF₆ system / Li C., Han W., Li M., et al. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2018. – Vol.13. – P.11795-11807.*

9. *Metal additive manufacturing in aerospace: a review / Blakey-Milner B., Gradl P., Snedden G., et al. // Mater. Des. – 2021. – Vol.209. – Art. No. 110008.*

10. *Purification of nuclear grade Zr scrap as the high purity dense Zr deposits from Zirlo scrap by electrorefining in LiF-KF-ZrF₄ molten fluorides / Park K.T., Lee T.H., Jo N.C., et al. // J. Nucl. Mater. – 2013. – Vol.436. – No. 1-3. – P.130-138.*

11. *Mukhachov A.P., Nefedov V.G., Kharytonova O.A. Electrode processes in electrolysis of zirconium at production of plastic zirconium for nuclear energy // Problems At. Sci. Technol. – 2019. – Vol.120. – No. 2. – P.111-115.*

12. *Mukhachev A.P., Nefedov V.G., Kharytonova O.A. Influence of electrolyte on the zirconium electrolysis process for nuclear power engineering // Problems At. Sci. Technol. – 2020. – Vol.128. – No. 4. – P.40-45.*

13. *Mukhachov A.P., Kharytonova O.A. Development of process for producing zirconium powder of nuclear purity // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2020. – Vol.42. – No. 11. – P.1525-1535.*

Надійшла до редакції 23.05.2023

ANALYSIS OF THE TECHNOLOGY OF ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF ZIRCONIUM

*A.P. Mukhachev^{a, *}, V.G. Nefedov^b, D.O. Yelatontsev^{a, c}*

^a *Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poljakov, National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine*

^b *Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine*

^c *Dnipro State Technical University, Kamianske, Ukraine*

* e-mail: map45@ukr.net

To date, reactor-grade zircon is produced on an industrial scale using metallothermic and electrochemical methods. Electrolytic production of reactor-purity zirconium in a sealed electrolyzer is more cost-effective than metallothermic production, as it does not require iodide refining and the use of reducing metals (Na, Mg, and Ca). Despite the importance of this production, its features are not fully described in the literature. This study presents the results of industrial tests of the electrolysis process in a sealed electrolyzer with a current load of 10 kA from the molten electrolyte KCl-KF-K₂ZrF₆. Based on the achieved technological indicators, the current efficiencies of the main cathode and anode reactions were determined and the factors influencing them were evaluated. We analyzed the composition of nutrient salts and the mechanism of accumulation of potassium

fluoride in the electrolyte, an increase in which concentration leads to an anode-destroying effect. We considered possible mechanisms of the electrochemical formation of freons and compiled material balances for all starting substances and reaction products. The change in the electrolyte density during electrolysis was calculated, which allowed justifying the volume of its daily drainage. Fine carbon and zirconium powder formed in the electrolyte due to the interaction with potassium metal are not separated and are removed for chemical redistribution, which reduces the productivity of the electrolysis process.

Keywords: electrolysis; zirconium; current efficiency; electrolyzer; freon.

REFERENCES

1. Xu L, Xiao Y, Van Sandwijk A, Xu Q, Yang Y. Production of nuclear grade zirconium: a review. *J Nucl Mater.* 2015; 466: 21-28. doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.07.010.

2. Li S, Che Y, Shu Y, He J, Song J, Yang B. Review – preparation of zirconium metal by electrolysis. *J Electrochem Soc.* 2021; 168: 062508. doi: 10.1149/1945-7111/ac0996.

3. Guang-Sen C, Okido M, Oki T. Electrochemical studies of zirconium and hafnium in alkali chloride and alkali fluoride-chloride molten salts. *J Appl Electrochem.* 1990; 20: 77-84. doi: 10.1007/BF01012474.

4. Wu Y, Xu Z, Chen S, Wang L, Li G. Electrochemical behavior of zirconium in molten NaCl-KCl-K₂ZrF₆ system. *Rare Met.* 2011; 30: 8-13. doi: 10.1007/s12598-011-0187-7.

5. Takeda O, Suda K, Lu X, Zhu H. Zirconium metal production by electrorefining of Zr oxycarbide. *J Sustain Metall.* 2018; 4: 506-515. doi: 10.1007/s40831-018-0199-8.

6. Li S, Che Y, Song J, Li C, Shu Y, He J, et al. Electrochemical studies on the redox behavior of Zr (IV) in the LiCl-KCl eutectic molten salt and separation of Zr and Hf. *J Electrochem Soc.* 2020; 167: 023502. doi: 10.1149/1945-7111/ab69f3.

7. Lee CH, Kang DY, Jeon MK, Kang KH, Paek SW, Ahn DH, et al. Addition effect of fluoride compounds for Zr electrorefining in LiCl-KCl molten salts. *Int J Electrochem Sci.* 2016; 11: 566-576.

8. Li C, Han W, Li M, Wang W, Yang X. Electrochemistry of Zr (IV) in molten LiCl-KCl-K₂ZrF₆ system. *Int J Electrochem Sci.* 2018; 13: 11795-11807. doi: 10.20964/2018.12.04.

9. Blakey-Milner B, Gradl P, Snedden G, Brooks M, Pitot J, Lopez E, et al. Metal additive manufacturing in aerospace: a review. *Mater Des.* 2021; 209: 110008. doi: 10.1016/j.matdes.2021.110008.

10. Park KT, Lee TH, Jo NC, Nersisyan HH, Chun BS, Lee HH, et al. Purification of nuclear grade Zr scrap as the high purity dense Zr deposits from Zirlo scrap by electrorefining in LiF-KF-ZrF₄ molten fluorides. *J Nucl Mater.* 2013; 436: 130-138. doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.310.

11. Mukhachov AP, Nefedov VG, Kharytonova OA. Electrode processes in electrolysis of zirconium at production of plastic zirconium for nuclear energy. *Probl At Sci Technol.* 2019; 120: 111-115.

12. Mukhachev AP, Nefedov VG, Kharytonova OA. Influence of electrolyte on the zirconium electrolysis process for nuclear power engineering. *Probl At Sci Technol.* 2020; 128: 40-45.

13. Mukhachov AP, Kharytonova OA. Development of process for producing zirconium powder of nuclear purity. *Metallofiz Noveishie Tekhnol.* 2020; 42(11): 1525-1535. doi: 10.15407/mfint.42.11.1525.