УДК 669.296:544.654+541.135.3+621.039.333

В.Г. Нефедов [а, б], А.П. Мухачев [б], Д.О. Єлатонцев [а, б], О.А. Харитонова [в]

ОБҐРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ЯДЕРНО-ЧИСТОГО ЦИРКОНІЮ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОГО РОЗПЛАВУ НА ОСНОВІ ZrF_4

[а] Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна
[б] Інститут геотехнічної механіки ім. Н.С. Полякова Національної академії наук України, м. Дніпро, Україна
[в] Університет імені Масарика, Брно, Чеська Республіка

У статті викладено результати дослідження процесу електрохімічного виготовлення порошку цирконію ядерної чистоти в герметичному електролізері зі струмовим навантаженням 10 кА з електроліту на основі тетрафториду цирконію (ZrF_4), одержаного після екстракційного розділення нітратних солей цирконію та гафнію. Показано, що процес дає змогу одержувати порошок цирконію чистотою 99,9% із вмістом гафнію <0,005%. Чистота цирконію в процесі електролізу в герметичному електролізері практично не погіршується, а вміст кисню та азоту знижується до 0,06% та 0,003%, відповідно. Вихід за струмом у процесі електролізу збільшується порівняно з K_2ZrF_6 на 10% і досягає 65%. Зниження концентрації іонів F^- до 10% та підвищення концентрації іонів Cl^- до 13% зменшує утворення KF, повернення солей цирконію, скорочуючи їхню питому витрату приблизно вдвічі. Застосування електроліту на основі ZrF_4 дозволило підвищити якість порошку цирконію завдяки виключенню операції зливання електроліту з розгерметизацією електролізера, яка призводила до окиснення 15–20% порошку та необхідності його очищення методом йодидного рафінування. Питому витрату електроенергії знижено до 40 кВт·год/кг, питому витрату живильних солей скорочено з 7,0 до 4,0 т на 1 т порошку цирконію, а KCl – з 3,0 до 2,1 т на 1 т порошку цирконію.

Ключові слова: тетрафторид цирконію, електроліз, хлоридно-фторидний розплав, катодний порошок, витрата електроенергії.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-168-5-127-136

Вступ

Цирконій ядерної чистоти є основним конструкційним матеріалом оболонки тепловидільних збірок (твелів) для ядерних реакторів на теплових нейтронах типу ВВЕР, BWR і PWR. Промислові технології отримання цирконію для застосування в ядерній енергетиці ґрунтуються на застосуванні двох принципово різних процесів: магнієтермічного відновлення хлориду цирконію та електролітичного відновлення фторцирконату калію (K_2ZrF_6) у хлоридно-фторидному розплаві [1].

Принциповим недоліком магнієтермічного процесу одержання цирконієвої губки є невисока

© В.Г. Нефедов, А.П. Мухачев, Д.О. Єлатонцев, О.А. Харитонова, 2026

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/).

Justification of the process for producing nuclear-grade zirconium by electrolysis of a chloride–fluoride melt based on ZrF_4

якість, яка визначається забрудненням залізом, нікелем і хромом з магнію, а також киснем, азотом і вуглецем. Чистота магнієтермічної губки зазвичай не перевищує 99,7% [2], що знижує її механічні та корозійні властивості. Це зумовлює необхідність її легування Fe, Ni, Cr і Sn (до 1,0%) для виготовлення сплаву «Zircaloy-2» [3].

Разом із тим, багато дослідників зазначають, що досягнуто технологічну межу стійкості виробів із цього сплаву в активній зоні реактора, яка не перевищує 4 роки при ступені вигоряння ядерного палива не більше 50 МВт/кгU на добу. Крім того, для отримання губки необхідне супутнє виробництво магнію ядерної чистоти, що додатково підвищує капітальні витрати та собівартість продукції [4].

У XXI столітті особливо актуальним стало завдання поліпшення техніко-економічних і технологічних показників сплавів для підвищення ступеня вигоряння ядерного палива з 50 до 70–75 МВт/кгU на добу та продовження терміну служби тепловидільних збірок з 4 до 5–7 років без погіршення умов безпеки. Одержання та випробування нового сплаву «Zirlo» на основі магнієтермічної губки не дали очікуваних експлуатаційних результатів [5].

Як альтернатива процесу Кролла було запропоновано електролітичне отримання цирконію з хлоридно-фторидних розплавів [6]. Як джерело цирконію вивчалося використання його солей різного складу ($ZrCl_4$, ZrF_4, K_2ZrF_6, ZrO_2) [7]. Поєднання електрохімічних і хімічних методів рафінування дає змогу підвищити якість порошку цирконію та сплавів на його основі, насамперед пластичність, міцність і радіаційну стійкість. З порошку цирконію ядерної чистоти з вмістом Hf ≤0,01% можна виробляти сплави для ядерної енергетики, такі як Zircaloy, Zirlo, E-110, E-125, E-635 та інші [8].

Найбільш вивченим і поширеним методом отримання цирконію є електроліз K_2ZrF_6, який забезпечує збереження чистоти металу за вмістом домішок перехідних металів, а також мінімальний вміст кисню та азоту (основних домішок впровадження) на рівні 0,06% та 0,003%, відповідно [9].

Процес електролізу відбувається при надлишковому тиску анодного газу, який містить сухий хлор і фреони. Гарнісажний захист ефективно захищає порошок цирконію від забруднення домішками Ni, Cr, Ti та Fe, що дає змогу підтримувати високу пластичність, корозійну та радіаційну стійкість твельних трубок [10]. Разом із тим, деякі технологічні недоліки процесу електролізу K_2ZrF_6 знижують економічну ефективність виробництва цирконію через необґрунтовані експлуатаційні витрати внаслідок неоптимальних умов його реалізації [11]. До них належить накопичення в електроліті в процесі електролізу баластного компонента KF (до 40%), що потребує періодичного зливу електроліту та дорогих операцій з його утилізації. Застосовуваний у промисловості електроліт на основі K_2ZrF_6 забезпечує недостатньо високий вихід за струмом (~55%) через високий вміст фтору та калію, який конкурує з цирконієм у катодному процесі, та робочу температуру (750–800^{0}C).

Розроблення наукових засад екологічно більш ефективної та маловідходної технології виробництва цирконію для ядерної енергетики залишається актуальним завданням. Підвищення чистоти живильних солей цирконію до 99,9% для електролітичного одержання порошку металу з вмістом домішок ≤0,05% та гафнію ≤0,005% – реальний спосіб підвищити якість і конкурентоспроможність виробів за рахунок підвищення їхніх експлуатаційних властивостей і зниження собівартості.

Для зниження температури плавлення в багатьох дослідженнях [12] до складу електроліту вводили LiF, однак досягнутий позитивний ефект супроводжується необхідністю більш складної утилізації фторидів при переробленні катодного продукту. Найкращі результати для підвищення електропровідності та зниження витрати електроенергії були отримані при введенні до складу електроліту іонів Na^+ та Mg^{2+} [13], однак при цьому утворюються малорозчинні у воді фториди магнію та натрію, які втрачаються з відходами.

Головний фактор, що впливає на техніко-економічні та екологічні показники виробництва, полягає в оптимізації складу електроліту [14]. Він визначає електропровідність і в'язкість розплаву, вміст цирконію в ньому та оптимальні співвідношення компонентів між собою (K/Zr, F/Cl, F/Zr тощо). Більш перспективним є електроліз хлоридно-фторидного розплаву на основі тетрафториду цирконію. У ньому вміст цирконію вищий, ніж у K_2ZrF_6–KCl–KF, і досягає 54%. Його електроліз не призводить до накопичення фториду калію. Однак питання застосування тетрафториду цирконію як основи електроліту ZrF_4–KCl–KF вивчені недостатньо.

Метою цієї роботи є аналіз та обґрунтування оптимального складу електроліту для електрохімічного одержання ядерно-чистого порошку цирконію в замкненому технологічному циклі без утворення відходів.

Методика експерименту

Характеристика реагентів

У роботі використовували хімічні реагенти аналітичного ступеня чистоти: $(NH_4)_2CO_3$, K_2CO_3, KF та KCl, вологість яких не перевищувала 0,05%. Як живильна сіль цирконію для електролізу виступав ZrF_4, отриманий після глибокого розділення цирконію та гафнію методом екстракції на відцентрових екстракторах у азотнокислому середовищі шляхом осадження моногідрату тетрафториду цирконію з розчину оксинітрату цирконію за допомогою фторидної кислоти за реакцією:

$$ZrO(NO_3)_2+4HF\rightarrow ZrF_4\cdot H_2O+2HNO_3. \quad (1)$$

Для відділення вологи проводили дегідратацію $ZrF_4\cdot H_2O$ у трубчастій печі сухим азотом за температури 650^{0}C. Це знижувало вміст вологи до 0,05%. Одержана сіль, безводний ZrF_4, являла собою слабогігроскопічний порошок, який зберігали в атмосфері аргону. Вміст домішок у ZrF_4 був на рівні 10^{-3}–10^{-5}%. Хімічний склад живильної солі показано в табл. 1. Хімічний склад електроліту наведено в табл. 2.

За робочої температури процесу електролізу (~750^{0}C) електроліт перебував у розплавленому стані та дисоціював на іони: Zr^{4+}, K^+, F^-, Cl^-. Рівноважний склад електроліту при електролізі був наступним: KF–KCl–ZrF_4: 11% ZrF_4, 28% KCl, 61% KF.

Методика дослідно-промислового експерименту

Експерименти проводили за методикою, описаною в роботі [15], на промислових герметичних електролізерах із струмовим навантаженням 10 кА. Схему електролізера наведено в [1]. Сутність експериментів полягала у вивченні динаміки накопичення фториду калію, хімічного складу електроліту та катодного осаду, а також порошку цирконію відкритого та закритого режимів електролізу.

У процесі електролізу на катоді виділялися цирконій та калій, а на аноді – хлор, фтор і фреони. Тиск анодних газів становив 200 мм рт. ст. Коригування електроліту після зрізання катодного осаду проводили роздільним дозуванням солі цирконію та хлориду калію.

Катодний осад аналізували на вміст Zr, KCl, KF та вуглецю. У ході випробувань визначали матеріальний баланс процесу, а також вивчали можливість створення замкненого технологічного циклу без втрат реагентів.

Підготовку електроліту розпочинали з формування гарнісажу з KCl опором 50 Ом. Після наплавлення гарнісажного захисту в електролізері вмикали подачу порошку солі ZrF_4, опускали в нього два катоди та розпочинали процес електролізу в електроліті KCl–ZrF_4. Після досягнення рівноважної концентрації солей KCl–KF–ZrF_4 та підвищення тиску хлору вище 70 мм рт. ст., процес електролізу переводили у закритий режим, який підтримували до заміни анодів із вуглецю марки ЕГ-О через 50–75 діб.

Аноди були виготовлені з графіту марки ЕГ-О, катоди – зі сталі 12Х18Н10Т. Катодний осад зрізали один раз на добу та скидали у водохолоджуваний бункер в атмосферу аргону для запобігання окисненню порошку цирконію. Порошок вилуговували розчинами $(NH_4)_2CO_3$ та K_2CO_3 з концентрацією 5 і 10 мас.%. Порошок Zr ана-лізували на вміст домішок відповідно до ТУ 95 259-99.

Анодні гази, що виходили з електролізера, з температурою 250–300^{0}C охолоджували в теплообміннику до 15–20^{0}C, очищали від хлору шляхом барботування через 20% розчин лугу (NaOH) та отримували гіпохлорит натрію марки «А» з концентрацією основної речовини 180–200 г/л. Очищений від хлору газ, що містив суму фреонів R11-14, обробляли водою за температури 0±3^{0}C

Таблиця 1

Хімічний склад вихідної солі ZrF_4

Елемент/сполука	Zr	Fe	Al	Ni	Si	Ti	Cr	Hf	N	O	H_2O
Вміст (мас.%)	53.2	0.015	0.003	0.004	0.02	0.004	0.007	0.005	0,005	0,5	0,05

Таблиця 2

Хімічний склад дослідженого електроліту

Склад	Вміст (мас.%)				K/Cl	K/Zr	K/F	F/Cl	F/Zr
	K^+	F^-	Cl^-	Zr^{4+}					
KF–KCl–ZrF_4	55,0	21,0	13,0	5,4	4,3	9,0	2,0	2,0	4,0

та тиску 3,5 атм для одержання кристалогідратів суми фреонів, які потім відмивали від домішок і зберігали в контейнерах для транспортування їх на місце переробки відповідно до сфер застосування.

Після вимірювання витрати електроенергії та ваги відмитого порошку визначали питому витрату електроенергії, продуктивність електролізера, вихід товарного порошку та кількість некондиційного порошку для хімічної переробки.

Хімічний склад продуктів (електроліту, осаду, порошку) аналізували методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICП-МС) на приладі PerkinElmer ELAN 500. Катодний порошок аналізували згідно з вимогами стандартів ASTM B349-16, C1065-93 та B494-08.

Результати та обговорення

Вихідні дані для розрахунку

Струмове навантаження на електролізер – 10000 А.

Тривалість електролізу на добу – 20 годин.

Маса катодного осаду за добу – 310 кг. Вміст порошку цирконію в ньому становив 110 кг, решта – електроліт.

Склад живильних солей: ZrF_4 та KCl.

Завантаження електролітом, кг/добу: ZrF_4 – 220, з них на електроліз – 200, на винос із катодним осадом – 20; завантаження KCl – 220, у тому числі для відновлення виносу з електролітом – 56.

Співвідношення солей у катодному осаді, кг: ZrF_4:KCl:KF=20:56:124.

В електролізері було встановлено 6 графітових анодів з габаритами 20×30×40 см.

Середня витрата анодів становила 0,116 кг/кг Zr.

Маса вуглецю в катодному осаді становила 1% від маси цирконію.

Катодні процеси

Хімічні перетворення, що відбуваються при електролізі на катоді, можна описати наступним рівнянням:

$$ZrF4+4Ф \rightarrow Zr^0+4F^-, \quad (2)$$

де Ф – число Фарадея (оскільки фтор і число Фарадея зазвичай позначаються літерою F, то у даній роботі число Фарадея позначимо Ф).

Кількість електрики за добу (А·год), становила:

$$Q=I\cdot t=10000\cdot 20=200000,$$

де I – сила струму (А); t – час електролізу (год).

Електрохімічний еквівалент цирконію (г/(А·год)), становив:

$$k_{Zr}=M_{Zr}/(n\cdot Ф)=91/(4\cdot 26,8)=0,848,$$

де M_{Zr} – молекулярна маса цирконію; n – кількість Фарадеїв електрики, що беруть участь у реакції.

Добова продуктивність електролізера за цирконієм згідно з рівнянням (2) становила:

$$m_{Zr}=k_{Zr}\cdot Q=0,848\cdot 200000=170000 \text{ (г) або } 170 \text{ кг}.$$

Реально добова продуктивність за цирконієм становила 110 кг або 1209 моль. Звідси вихід за струмом дорівнював:

$$B_c=110/170=0,65.$$

Оскільки калій є більш електронегативним металом, ніж цирконій, на катоді в першу чергу має відновлюватися цирконій. Оскільки цирконій росте у вигляді дендритів, за рахунок великої локальної густини струму на їх вершинах може досягатися потенціал розряду іонів калію згідно з рівнянням:

$$K^+ + e \rightarrow K^0. \quad (3)$$

Оскільки на виділення цирконію витрачається 65% кількості електрики, припустимо, що на виділення калію припадає 35%.

Звідси маса калію, що виділяється при електролізі за добу, становитиме:

$$m_K=k_K\cdot Q\cdot B_c=1,45\cdot 200000\cdot 0,35=101500 \text{ (г)},$$ тобто 101,5 кг, або 2602 моль,

де $k_K=M_K/Ф=1,45$ г/(А·год) – електрохімічний еквівалент калію.

Співвідношення цирконію та калію в молях за результатами електролізу становило 1209:2602=1,0:2,2. Це співвідношення було використане при розробленні стехіометричного рівняння процесу.

У катодному осаді міститься сума солей KCl+KF у співвідношенні 56+124 кг. У молях це становить 56000/74,5+124000/58=752+2138=2890 моль речовин, у яких міститься 2890 моль калію. Тобто, на один моль цирконію припадає 2,4 моль речовин, що містять калій: 1209:2890=1,0:2,4. З них в електролізі бере участь тільки 2602 моль. Після проходження 200000 А·год електрики в електроліті залишається непрореаго-

ваного KCl: 2890−2602=288 моль.

Для підтримання постійного складу ванни в добовому завантаженні KCl повинно міститися калію:

$m_K=m_{KCl}\cdot M_K/M_{KCl}=220\cdot 39/74,5=115$ (кг).

Це відповідає 218,5 кг або 295 моль калію. Похибка розрахунку становила ±2%.

При вилуговуванні катодного осаду металевий калій не було виявлено. Отже, він повністю вступає в реакцію з окисниками, що утворюються на аноді.

Оскільки температура плавлення (63,5^{0}C) і густина (0,86 г/см^3) калію менші за температуру й густину електроліту (2,1 г/см^3), рідкий калій спливає на поверхню та взаємодіє з надлишком фтору з газової фази, утворюючи фторид калію, виявлений у катодному осаді. Процес перебігав згідно з рівнянням:

$$K^0+1/2F_2\rightarrow KF. \quad (4)$$

Анодні процеси

На аноді відбувалися реакції електрохімічного окиснення іонів Cl^- та F^-, що супроводжувалися виділенням газоподібних фтору та хлору (5) і (6). На поверхні анодів за робочої температури процесу (750^{0}C) спостерігалося утворення фреонів, яке описується рівняннями (7)−(10):

$$2F^-\rightarrow F_2+2e, \quad (5)$$

$$2Cl-\rightarrow Cl_2+2e, \quad (6)$$

$$C+4F^-\rightarrow CF_4+4e, \quad (7)$$

$$C+3F^-+Cl^-\rightarrow CF_3Cl+4e, \quad (8)$$

$$C+2Cl^-+2F^-\rightarrow CCl_2F_2+4e, \quad (9)$$

$$C+3Cl^-+F^-\rightarrow CCl_3F+4e. \quad (10)$$

Для окиснення 2890 моль калію за реакцією (4) потрібно 2890 моль фтору, на виділення якого витрачається 2890 Ф електрики або 77452 А·год.

При електролітичному розкладанні 1 моль ZrF_4 в електроліт переходить 4 моль фтору, а з 1209 моль ZrF_4 − 4836 моль фтору. Отже, залишається надлишок фтору 4836−2890=1946 моль, який переходить в анодний газ і взаємодіє з вуглецем з утворенням фреонів за реакціями (7)−(10).

При одержанні 110 кг цирконію на добу, виходячи з витрати анодів, можна визначити, що згорає та обсипається приблизно 12760 г графіту. При згорянні анода спостерігається осип дрібнодисперсного порошку графіту, який забарвлює катодний осад у чорний колір. Маса вуглецю в катодному осаді становить 1% від маси цирконію, або 1100 г. Звідси витрата анода на утворення фреонів становить 12760−1100=11660 г на 110 кг цирконію, або 0,106 г/кг. У молях це становить 11660:12=972 моль. Таким чином, 1946 моль фтору взаємодіє з 972 моль вуглецю у співвідношенні 2:1. Таке співвідношення спостерігається у фреоні-12 (CCl_2F_2).

Як видно з рівняння (9), на одержання одного моль фреону витрачається 4 Ф електрики. На 972 моль − відповідно 3888 Ф або 104198 А·год.

Сумарна витрата електрики на виділення фтору та утворення фреонів становила 104198+77452=181650 (А·год).

З 200000 А·год добової витрати електрики на виділення фтору та фреонів витрачається 181650 А·год. На виділення хлору залишається 18350 А·Чгод. Цієї кількості достатньо для виділення 341 моль газоподібного хлору.

Далі доцільно перевірити баланс за хлором. Вводиться в електролізер на добу 200 кг хлориду калію, що становить 2684 моль хлору. В анодному газі містилося 341 моль Cl_2 (що відповідає 682 моль атомів хлору), а в 972 моль фреону CCl_2F_2 міститься 1944 моль атомів хлору. У сумі це становило 2626 моль. Небаланс становив 58 моль або 2%.

Для підтримання постійного складу електроліту в добове завантаження подавалося 220 кг KCl, у якому містилося хлору:

$M_{Cl}=m_{KCl}\cdot M_{Cl}/M_{KCl}=220\cdot 35,5/74,5=104,8$ (кг)
або 2591 моль хлору.

Для окиснення цієї кількості іонів хлору за реакцією (6) потрібно 2591 Ф електрики або 69438 А·год. З цієї кількості на утворення CCl_2F_2 витрачається хлору в три рази більше, ніж фтору (973 моль), тобто 2919 моль хлору.

Таким чином, на реакції (4) і (5) витрачається 77452+69412=146864 А·год із 200000 А·год добової витрати електрики. Залишок 200000−146864=53136 А·год іде на утворення газоподібного хлору. На утворення фреонів за розрахунками витрачалося 973 моль фтору.

Далі доцільно перевірити баланс речовини та електрики за реакцією утворення фреонів. Чотири моль фтору взаємодіють з одним молем

вуглецю, а 973 моль F_2 будуть взаємодіяти з 486 моль вуглецю, або з 5838 грамами. При цьому утворюється 486 моль фреонів.

На утворення одного моль фреонів витрачається 4 Ф електрики (~107 А·год), з 53136 А·год – 496 моль. Різниця в кількості моль фреонів, розрахованих за матеріальним балансом та балансом кількості електрики, становить 10 моль або 2%

Розроблення стехіометричного рівняння

Співвідношення цирконію та калію в молях за результатами електролізу становило 1209:2602=1:2,2. Звідси, з урахуванням (3), можна записати ліву частину рівняння у формі:

$$5{,}5ZrF_4+12KCl+4{,}8C+34Ф. \quad (11)$$

Електрика витрачається на відновлення цирконію (22 Ф) та відновлення калію (12 Ф), всього – 34 Ф. На одержання 110 кг цирконію (1209 моль) витрачається 12,76 кг графіту (1063 моль), на 5,5 моль цирконію – відповідно ~4,8 моль вуглецю.

Переходячи до цілих чисел та округлюючи витрату графіту від 9,7 до 10, отримаємо наступну форму запису загального стехіометричного рівняння:

$$11ZrF_4+24KCl+10C\pm68Ф\rightarrow11Zr+2KCl+22K+ +2Cl_2+11F_2+9CCl_2F_2+CF_4. \quad (12)$$

Оскільки металевий калій інтенсивно взаємодіє з газоподібним фтором, то рівняння (12) можна переписати у вигляді:

$$11ZrF4+28KCl+10C\pm68Ф\rightarrow11Zr+2KCl+ +22KF+4Cl_2+9CCl_2F_2+CF_4. \quad (13)$$

Добовий баланс утворення та витрати продуктів за рівнянням (13)

За рівнянням при проходженні 68 Ф електрики (1822 А·год) витрачається 11 моль ZrF_4. За добу роботи електролізера (200000 А·год) відповідно приблизно 1207 моль, або 201569 г (~202 кг).

За рівнянням (13) при проходженні 68 Ф електрики (1822 А·год) витрачається 24 моль KCl. За добу роботи електролізера (200000 А·год) виділиться приблизно 2634 моль KCl, або з урахуванням молекулярної маси KCl, 196268 г (~196 кг).

Кількість хлориду калію, що не вступив у реакцію, становитиме: за 1822 А·год накопичується 2 моль KCl, за добу – 219,5 моль або 16355 г (~16 кг). Таким чином, сумарна витрата (завантаження в електролізер) становитиме 212 кг KCl.

На одержання 110 кг цирконію (1209 моль) витрачається 12,76 кг графіту (1063 моль), відповідно, на 11 моль цирконію – 9,7 моль.

При проходженні 68 Ф електрики (1822 А·год) утворюється 11 моль цирконію. За добу роботи електролізера (200000 А·год) утворюється відповідно 1207 моль або ~110 кг.

При проходженні 68 Ф електрики (1822 А·год) утворюється 22 моль KF. За добу роботи електролізера (200000 А·год) утворюється відповідно 2415 моль або ~140 кг.

Весь фтор витрачається на взаємодію з калієм та утворення фреонів. В анодному газі фтор відсутній.

Результати розрахунку добового матеріального балансу наведено в табл. 3.

Небаланс витрати реагентів становить ~5 кг/добу або близько 1%.

Таким чином, можна зробити висновок, що рівняння (13) адекватно описує умови промислового виробництва.

Перероблення катодного осаду

Для вилуговування солей електроліту в катодному осаді використовували карбонатні солі $(NH_4)_2CO_3$ та K_2CO_3. Заміна $(NH_4)_2CO_3$ (при переробленні катодного осаду, одержаного з K_2ZrF_6–KCl–KF) на K_2CO_3 (поташ) у системі ZrF_4–KCl–KF частково здорожує процес вилучення порошку, але економить карбонат амонію. Застосування K_2CO_3 дозволяє створити замкне-

Таблиця 3

Добовий матеріальний баланс електролізера

Витрата, кг/добу				Прихід, кг/добу			
згідно з дослідними даними		розрахунок за рівнянням (13)		згідно з дослідними даними		розрахунок за рівнянням (13)	
C	2,66	C	2,63	Zr	110	Zr	110
ZrF_4	200	ZrF_4	203	KF	124	KF	139
KCl	220	KCl	212	анодні гази	120	анодні гази	100
				C	3	C	3
Всього: 422,66		Всього: 417,63		Всього: 357		Всього: 352	

ний технологічний цикл за калієм та виключити витратне захоронення (знешкодження) хлоридних стоків.

Наявність KF у складі катодного продукту практично не впливає на хімізм процесу вилуговування солей електроліту, який можна описати наступним рівнянням:

$$ZrF_4+3K_2CO_3\rightarrow K_4[ZrF_2(CO_3)_3]+2KF. \quad (14)$$

Карбонатний комплекс $[ZrF_2(CO_3)_3]^{4-}$ розкладається при взаємодії з HCl за pH 4 з утворенням кристалів K_2ZrF_6, які легко відокремлюються від суми солей і повертаються в цикл.

При використанні K_2CO_3 з'являється можливість повертати KCl у цикл. Регенерація калію відбувається за реакцією:

$$2KF+Ca(OH)_2\rightarrow CaF_2\downarrow+2KOH. \quad (15)$$

Луг конвертується в K_2CO_3 і повертається в цикл. CaF_2 направляється на одержання HF. Таким чином, перероблення катодного продукту розчином поташу дозволяє виключити вартісне захоронення хлоридних стоків.

Головною проблемою при переробці катодного продукту є складність повного розділення дрібнодисперсних порошків цирконію та вуглецю. У штатній технології електролізу з K_2ZrF_6 відділення вуглецю реалізується методом флотації, але ефективність цього процесу невисока. Вміст вуглецю в порошку цирконію обмежений 0,02%. При діючій схемі переробки катодного продукту спостерігається захоплення до 20 мас.% порошку цирконію разом із вуглецем. Найкращі результати розділення порошків вуглецю та цирконію були досягнуті в пульсаційній колоні з розподільною насадкою в режимі протитечії [4].

Порівняльний хімічний склад металевого цирконію, одержаного з електроліту K_2ZrF_6–KCl–KF та ZrF_4–KCl–KF, наведено в табл. 4.

Зниження концентрації KF за рахунок заміни K_2ZrF_6 на ZrF_4 становить 6,4%. При цьому витрата KCl скорочується на 13%, а виділення хлору на аноді помітно знижується. Скорочення витрати KCl у процесі електролізу цирконію з електроліту ZrF_4–KCl–KF складу 10–28–62 приводить до зменшення виділення хлору. Кількість хлору, що виділяється на 1 т порошку цирконію, знижується з 790 кг до 300 кг.

Розрахункова витрата KCl на електрохімічний процес зменшилася з 218 до 189 кг (на 13%), винос в електроліт – з 97 до 66 кг. Питома витрата ZrF_4 та KCl на 1 т порошку Zr становила 2,1 т та 2,2 т, відповідно. Зменшення обсягу утворення фреонів знижує загальний обсяг анодного газу, що сприятливо впливає на екологічність процесу.

Висновки

У результаті промислових випробувань показано можливість поліпшення технологічних показників процесу електрохімічного одержання цирконію за рахунок зміни складу живильного електроліту. Порівняння технологічних показників електролітичного отримання порошку цирконію з розплаву KF–KCl–ZrF_4 з промислово застосовуваною технологією з розплаву KF–KCl–K_2ZrF_6 показало, що зниження вмісту баластової солі KF у живильному електроліті покращує техніко-економічні показники виробництва та виключає утворення відходів.

Переведення процесу електролізу на електроліт KF–KCl–ZrF_4 дає змогу оптимізувати співвідношення F/Cl, F/Zr та K/Zr, а також підвищити концентрацію цирконію в електроліті з 4,5 до 5,5%, KCl – з 22% до 28%. У результаті було знижено питому витрату електроенергії на виробництво 1 кг порошку Zr на 25% – до 40 кВт·год. Заміна K_2ZrF_6 на ZrF_4 дозволила знизити добовий обсяг завантаження живильних солей з 701 до 440 кг, а питому витрату – з 7,0 до 4,0 т на 1 т порошку Zr. Питому витрату KCl було скорочено з 3,0 до 2,1 т на 1 т порошку Zr.

Якість одержаного порошку цирконію повністю відповідала вимогам стандарту ASTM B349,

Таблиця 4

Хімічний склад порошків цирконію, одержаних з різних електролітів

Елемент	Вміст (мас.%)	
	K_2ZrF_6–KCl–KF	ZrF_4–KCl–KF
Zr	99,8	99,9
Al	–	0,002
B	0,00001	0,000045
C	0,02	0,0033
Ca	–	0,005
Cl	0,002	0,005
Cr	0,003	0,0015
Cu	0,001	0,0003
F	0,019	0,019
Fe	0,013	0,0095
Hf	0,035	0,004
Mn	0,002	0,0002
N	0,003	0,0034
Ni	0,007	0,0015
O	0,06	0,055
Pb	–	0,0015
Si	0,05	0,003
Ti	0,005	0,003

що дало змогу використовувати його для отримання сплавів Е-110 та Е-125 ядерного призначення.

Подяка

Автори висловлюють подяку А.І. Козлову, С.А. Сергєєву, С.М. Каменєву, М.В. Павлову та іншим фахівцям Придніпровського хімічного заводу, які допомагали у проведенні дослідження.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Mukhachev A.P., Nefedov V.G., Yelatontsev D.O.* Analysis of the technology of electrochemical production of zirconium // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2023. – No. 5. – P.82-90.

2. *Mukhachev A.P., Pylypenko M.M., Kharytonova O.A.* Nuclear zirconium – the basis of alloys with improved neutron-physical, radiation, and corrosion properties // Problems At. Sci. Technol. – 2020. – Vol.126. – P.97-102.

3. *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.

4. *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.

5. *Steinberg M.A., Sibert M.E., Wainer E.* Extractive metallurgy of zirconium by the electrolysis of fused salts: II. Process development of the electrolytic production of zirconium from K_2ZrF_6 // J. Electrochem. Soc. – 1954. – Vol.101. – No. 2. – P.63-78.

6. *Kipouros G.J., Flengas S.N.* Electrorefining of zirconium metal in alkali chloride and alkali fluoride fused electrolytes // J. Electrochem. Soc. – 1985. – Vol.132. – No. 5. – P.1087-1098.

7. *Sehra J.C., Vijay P.L.* Refractory metals extraction by fused salt electrolysis, the present status and the future prospects // Miner. Proc. Ext. Metall. Rev. – 1998. – Vol.19. – No. 1. – P.523-556.

8. *Girginov A., Tzvetkoff T.Z., Bojinov M.* Electrodeposition of refractory metals (Ti, Zr, Nb, Ta) from molten salt electrolytes // J. Appl. Electrochem. – 1995. – Vol.25. – No. 11. – P.993-1003.

9. *Electrochemistry* of zirconium in molten chlorides / Xu L., Xiao Y., Xu Q., Song Q., Yang Y. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2017. – Vol.12. – No. 7. – P.6393-6403.

10. *Review* – preparation of zirconium metal by electrolysis / Li S., Che Y., Shu Y., He J., Song J., Yang B. // J. Electrochem. Soc. – 2021. – Vol.168. – No. 6. – Art. No. 062508.

11. *Review* – preparation of hafnium metal by electrolysis / Wei R., Huang, Z., Wei, T., Wang Z., Jiao S. // J. Electrochem. Soc. – 2024. – Vol.171. – No. 2. – Art. No. P.022501.

12. *Nuclear-grade* zirconium prepared by combining combustion synthesis with molten-salt electrorefining technique / Li H., Nersisyan H.H., Park K.T., Park S.B., Kim J.G., Lee J.M., et al. // J. Nucl. Mat. – 2011. – Vol.413. – No. 2. – P.107-113.

13. *Electrorefining* of zirconium from Zircaloy-4 cladding hulls in LiCl-KCl molten salts / Lee C.H., Kang K.H., Jeon M.K., Heo C.M., Lee Y.L. // J. Electrochem. Soc. – 2012. – Vol.159. – No. 8. – P.D463-D468.

14. *Electrochemical* processing in molten salts – a nuclear perspective / Mirza M., Abdulaziz R., Maskell W.C., Wilcock S., Jones A.H., Woodall S., et al. // Energy Environ. Sci. – 2023. – Vol.16. – No. 3. – P.952-982.

15. *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.

Надійшла до редакції 11.06.2026
Надійшла після виправлення 09.09.2026
Прийнята до публікації 29.09.2026
Опублікована 28.10.2026

JUSTIFICATION OF THE PROCESS FOR PRODUCING NUCLEAR-GRADE ZIRCONIUM BY ELECTROLYSIS OF A CHLORIDE–FLUORIDE MELT BASED ON ZrF_4

V.G. Nefedov [a, b], A.P. Mukhachev [b, *], D.O. Yelatontsev [a, b], O.A. Kharytonova [c]

[a] Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

[b] M.S. Poliakov Institute of Geotechnical Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine

[c] Masaryk University, Brno, Czech Republic

[*] e-mail: map45@ukr.net

This paper presents the results of an experimental study on the electrochemical production of nuclear-grade zirconium powder. The process was carried out in a sealed electrolyzer with a 10 kA current load, using an electrolyte based on zirconium tetrafluoride (ZrF_4), obtained after extractive separation of zirconium and hafnium nitrate salts. The method yielded zirconium powder with a purity of 99.9% and a hafnium content below 0.005%. The purity of zirconium remained virtually unchanged during electrolysis in the sealed cell, and the oxygen and nitrogen levels dropped to 0.06% and 0.003%, respectively. The current efficiency increased by 10% compared to K_2ZrF_6-based electrolytes, reaching 65%. Lowering the F^- ion concentration to 10% and raising the Cl^- concentration to 13% reduced the formation of KF and the recycling of zirconium salts, reducing their specific consumption by approximately half. Using a ZrF_4-based electrolyte improved the zirconium powder quality by eliminating the need to drain the electrolyte and open the cell, an operation that previously oxidized 15–20% of the powder and required additional purification by iodide refining. The specific energy consumption has been reduced to 40 kWh/kg, the specific consumption of feed salts has been reduced from 7.0 to 4.0 t per 1 t of zirconium powder, and that of KCl from 3.0 to 2.1 t per 1 t of zirconium powder.

Keywords: zirconium tetrafluoride; electrolysis; chloride–fluoride melt; cathode powder; energy consumption.

REFERENCES

1. Mukhachev AP, Nefedov VG, Yelatontsev DO. Analysis of the technology of electrochemical production of zirconium. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (5): 82-90. doi: 10.32434/0321-4095-2023-150-5-82-90.

2. Mukhachev AP, Pylypenko MM, Kharytonova OA. Nuclear zirconium – the basis of alloys with improved neutron-physical, radiation, and corrosion properties. *Probl At Sci Technol*. 2020; 126: 97-102. doi: 10.46813/2020-126-097.

3. 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(2): 111-115. doi: 10.46813/2019-120-111.

4. 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.

5. Steinberg MA, Sibert ME, Wainer E. Extractive metallurgy of zirconium by the electrolysis of fused salts: II. Process development of the electrolytic production of zirconium from K_2ZrF_6. *J Electrochem Soc*. 1954; 101(2): 63-78. doi: 10.1149/1.2781210.

6. Kipouros GJ, Flengas SN. Electrorefining of zirconium metal in alkali chloride and alkali fluoride fused electrolytes. *J Electrochem Soc*. 1985; 132(5): 1087-1098. doi: 10.1149/1.2114020.

7. Sehra JC, Vijay PL. Refractory metals extraction by fused salt electrolysis, the present status and the future prospects. *Miner Process Extr Metall Rev*. 1998; 19(1): 523-556. doi: 10.1080/08827509608962459.

8. Girginov A, Tzvetkoff TZ, Bojinov M. Electrodeposition of refractory metals (Ti, Zr, Nb, Ta) from molten salt electrolytes. *J Appl Electrochem*. 1995; 25(11): 993-1003. doi: 10.1007/BF00241947.

9. Xu L, Xiao Y, Xu Q, Song Q, Yang Y. Electrochemistry of zirconium in molten chlorides. *Int J Electrochem Sci*. 2017; 12(7): 6393-6403. doi: 10.20964/2017.07.51.

10. Li S, Che Y, Shu Y, He J, Song J, Yang B. Review–preparation of zirconium metal by electrolysis. *J Electrochem Soc*. 2021; 168(6): 062508. doi: 10.1149/1945-7111/ac0996.

11. Wei R, Huang Z, Wei T, Wang Z, Jiao S. Review–preparation of hafnium metal by electrolysis. *J Electrochem Soc*. 2024; 171(2): 022501. doi: 10.1149/1945-7111/ad20c6.

12. Li H, Nersisyan HH, Park KT, Park SB, Kim JG, Lee JM, et al. Nuclear-grade zirconium prepared by combining combustion synthesis with molten-salt electrorefining technique. *J Nucl Mater*. 2011; 413(2): 107-113. doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.04.008.

13. Lee CH, Kang KH, Jeon MK, Heo CM, Lee YL. Electrorefining of zirconium from Zircaloy-4 cladding hulls in LiCl-KCl molten salts. *J Electrochem Soc*. 2012; 159(8): D463-D468. doi: 10.1149/2.012208jes.

14. Mirza M, Abdulaziz R, Maskell WC, Wilcock S, Jones AH, Woodall S, et al. Electrochemical processing in molten salts – a nuclear perspective. *Energy Environ Sci*. 2023; 16(3): 952-982. doi: 10.1039/d2ee02010f.

15. Mukhachev AP, Nefedov VG, Kharytonova OA. Influence of electrolyte on the zirconium electrolysis process for nuclear power engineering. *Probl At Sci Technol*. 2020; 128(4): 40-45. doi: 10.46813/2020-128-040.