



(51) МПК

C22B 34/14 (2006.01)

C25C 3/26 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 34/14 (2022.02); C25C 3/26 (2022.02)

(21)(22) Заявка: 2022100537, 13.01.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.01.2022Дата регистрации:
01.08.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.01.2022

(45) Опубликовано: 01.08.2022 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

620066, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул.
Академическая, 20, ФГБУН ИВТЭ УрО РАН,
Архипов Павел Александрович

(72) Автор(ы):

Филатов Александр Андреевич (RU),
Суздалыцев Андрей Викторович (RU),
Мушникова Анастасия Евгеньевна (RU),
Анохина Ирина Александровна (RU),
Зайков Юрий Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии
наук (ИВТЭ УрО РАН) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: FILATOV A.A. et al., Synthesis of Al-
Zr Master Alloys via the Electrolysis of KF-NaF-
AlF₃-ZrO₂ Melts. Journal of The Electrochemical
Society, 165 (2) E28-E34 (2018), Published January
10, 2018. RU 2516170 C2, 20.05.2014. RU 2257426
C1, 27.07.2005. SU 994585 A1, 07.02.1983. CN
104109884 A, 22.10.2014. JP 2010013668 A,
21.01.2010.

(54) Способ получения циркония электролизом расплавленных солей

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, в частности к получению циркония из его оксида электролизом расплавленных солей. Способ включает восстановление ZrO₂ до металлического циркония в процессе электролиза расплавленных солей при температуре от 650 до 850°C. В качестве расплавленной соли используют смесь солей, мас. %: (20-60)KF - (до 47,5)NaF - (30-50)AlF₃ - (0,5-2,5) ZrO₂. Электролиз ведут в атмосфере воздуха при потенциале катода на 0,05 В положительнее

потенциала алюминиевого электрода сравнения, а в качестве катода используют графит. В результате электролиза на катоде был достоверно получен металлический цирконий с примесью алюминия до 0,6 мас. % при использовании в качестве источника циркония его оксида. Способ позволяет повысить скорость получения циркония, упростить отделение полученного циркония от остатков соли и невосстановленных оксидов. 2 ил.

RU 2777071 C1

RU 2777071 C1



(51) Int. Cl.
C22B 34/14 (2006.01)
C25C 3/26 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C22B 34/14 (2022.02); *C25C 3/26* (2022.02)

(21)(22) Application: 2022100537, 13.01.2022

(24) Effective date for property rights:
13.01.2022

Registration date:
01.08.2022

Priority:

(22) Date of filing: 13.01.2022

(45) Date of publication: 01.08.2022 Bull. № 22

Mail address:
620066, Sverdlovskaya obl., g. Ekaterinburg, ul.
Akademicheskaya, 20, FGBUN IVTE UrO RAN,
Arkipov Pavel Aleksandrovich

(72) Inventor(s):

Filatov Aleksandr Andreevich (RU),
Suzdaltsev Andrei Viktorovich (RU),
Mushnikova Anastasiia Evgenevna (RU),
Anokhina Irina Aleksandrovna (RU),
Zaikov Iurii Pavlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe biudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut
vysokotemperurnoi elektrokhimii Uralskogo
otdeleniya Rossiiskoi akademii nauk (IVTE UrO
RAN) (RU)

(54) METHOD FOR OBTAINING ZIRCONIUM BY ELECTROLYSIS OF MOLTEN SALTS

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, in particular to the production of zirconium from its oxide by electrolysis of molten salts. The method includes the reduction of ZrO_2 to metallic zirconium during the electrolysis of molten salts at a temperature of 650 to 850°C. As the molten salt using a mixture of salts, wt. %: (20-60)KF - (up to 47.5)NaF - (30-50)AlF₃ - (0.5-2.5)ZrO₂. Electrolysis is carried out in an air atmosphere at a cathode potential of 0.05 V more positive than the

potential of the aluminum reference electrode, and graphite is used as the cathode. As a result of electrolysis on the cathode, metallic zirconium with an admixture of aluminum up to 0.6 wt. % when using its oxide as a source of zirconium.

EFFECT: method allows to increase the rate of obtaining zirconium, to simplify the separation of the obtained zirconium from salt residues and un-reduced oxides.

1 cl, 2 dwg

RU 2777071 C1

RU 2777071

C1

Изобретение относится к металлургии, в частности к получению циркония из его оксида электролизом расплавленных солей.

Металлический цирконий, его сплавы и лигатуры широко используется в металлургии для изготовления сплавов, в ядерной энергетике для изготовления тепловыделяющих 5 элементов, тепловыделяющих сборок и других конструкций ядерных реакторов, в пиротехнике (факелы, осветительные ракеты, осветительные бомбы, фотоавиабомбы), в энергетике в виде сверхпроводящего сплава Nb-Zr, в медицине в качестве биоинертного материала, а также в качестве конструкционного материала. Нередко цирконий применяют как заменитель благородных металлов.

10 В промышленности исходным сырьем для производства циркония являются циркониевые концентраты с массовым содержанием ZrO_2 не менее 60-65%, получаемые обогащением циркониевых руд. Далее путем хлорирования таких концентратов при 900-1000°C в присутствии углерода ZrO_2 переводят в $ZrCl_4$, который, в свою очередь, восстанавливают металлическим магнием до циркония в виде циркониевой губки 15 чистотой 98-99 мас. %. Также в промышленности реализован электролитический способ получения циркония чистотой 99.8-99.9 мас. %, включающий электролиз хлоридно-фторидного расплава с добавкой K_2ZrF_6 при температуре от 670 до 780°C и катодном выходе по току до 80%. Оба варианта получения циркония подразумевают ряд 20 предварительных трудоемких операций по переводу циркония из ZrO_2 в соль ($ZrCl_4$ или K_2ZrF_6), а также использование контролируемой атмосферы, что в конечном итоге сказывается на высокой стоимости циркония. Наиболее дешевыми представляются способы 25 получения циркония из ZrO_2 в одну стадию, однако все предложенные способы предполагают получение циркониевого концентрата с высоким содержанием ZrO_2 .

25 Известен способ получения циркония, включающий восстановление ZrO_2 до металлического циркония при электролизе расплавленной соли $CaCl_2$ - CaO при температуре 900°C [K.S. Mohandas, D.J. Fray, Metallurgical and Materials Transactions B, 2009, V. 40, P. 685]. При электролизе предварительно спрессованные таблетки ZrO_2 , 30 находящиеся в контакте с катодом, подвергаются восстановлению до металлического циркония, а на графитовом аноде при этом выделяется CO и CO_2 . Степень восстановления ZrO_2 до циркония составляет 90-95%, и в результате электролиза катодный продукт представлен смесью металлического циркония с ZrO_2 и $CaZrO_3$. 35 Помимо этого в порах этой смеси остаются следы $CaCl_2$ - CaO .

Недостатками способа являются использование гигроскопичного $CaCl_2$, необходимость ведения электролиза и всех вспомогательных операций в атмосфере инертного газа, необходимость последующего отделения циркония от ZrO_2 и $CaZrO_3$ 40 и низкая производительность, которая будет лимитироваться встречными потоками в твердом ZrO_2 : электронами от катода к ионам циркония и оксидом кальция из восстанавливаемого ZrO_2 в расплавленную соль.

Ряд из этих недостатков исключает способ получения циркония, включающий 45 электролиз расплава $NaCl$ - KCl - K_2ZrF_6 с использованием графитового катода и композитного оксикарбидного анода ZrC_xO_y при температуре 750-800°C [O. Takeda, K. Suda, X. Lu, H. Zhu, Journal of Sustainable Metallurgy, 2018, V. 4, P. 506]. При электролизе анод ZrC_xO_y электрохимически окисляется с образованием газа CO и растворенных ионов циркония в расплаве, которые восстанавливаются до циркония на катоде.

Несмотря на возможность ведения электролиза в открытой атмосфере, способ предполагает ряд сложных операций по изготовлению оксикарбидного анода, при этом производительность способа представляется низкой, поскольку будет лимитироваться твердофазной диффузией ионов циркония в теле анода. Помимо оксикарбидного анода 5 предлагается использовать оксикарбонитридный анод $ZrC_xO_yN_z$, при этом электролитический способ получения циркония из него будет обладать аналогичными недостатками.

Известен также способ получения циркония электролизом расплавленных солей, включающий восстановление растворенного в расплавленной соли ZrO_2 в процессе 10 электролиза, при этом в качестве расплавленной соли используют смесь $KF-NaF-AlF_3$ [A. Filatov et al. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$ melts, Journal of The Electrochemical Society, 2018, V. 165(2), E28-E34]. В известном способе 15 электролиз расплавленной соли $KF-NaF-AlF_3$ с растворенным в ней ZrO_2 ведут в гальваническом режиме с использованием жидкокометаллического алюминиевого катода, при этом наряду с электролитическим восстановлением растворенного в 20 расплавленной соли ZrO_2 параллельно протекает его алюминотермическое восстановление. Продуктами как электролитического, так и алюминотермического восстановления ZrO_2 являются металлический цирконий и его интерметаллидные 25 соединения с алюминием (Al_xZr_y), растворенные в алюминии и в совокупности с последним представляющие собой лигатуру $Al-Zr$ с содержанием циркония до 15 мас. %. Извлечение чистого циркония из данной лигатуры представляется крайне энергозатратным и неэффективным, при этом должно осуществляться в отдельном реакторе.

Задачей изобретения является упрощение и повышение производительности электролитического получения циркония из его оксида в расплавленных солях.

Для этого предлагается способ получения циркония электролизом расплавленных солей, включающий восстановление ZrO_2 до металлического циркония в процессе 30 электролиза расплавленных солей при температуре от 650 до 850°C, при этом в качестве расплавленной соли используют смесь солей (мас. %) (20-60) KF -(до 47.5) NaF -(30-50) AlF_3 -(0.5-2.5) ZrO_2 , электролиз ведут в атмосфере воздуха при потенциале катода на 0.05 В положительнее потенциала алюминиевого электрода сравнения, а в качестве катода используют графит.

Сущность способа заключается в том, что ZrO_2 растворяется в расплавленной смеси $KF-NaF-AlF_3$ с образованием оксидно-фторидных и фторидных ионов циркония, при этом указанный состав смеси (мас. %) (20-60) KF -(до 47.5) NaF -(30-50) AlF_3 -(0.5-2.5) ZrO_2 35 позволяет осуществлять способ получения циркония при температуре от 650 до 850°C в атмосфере воздуха. При электролизе полученной смеси ионы циркония электролитически восстанавливаются на графитовом катоде с образованием металлического циркония. Наряду с этим, на катоде возможен параллельный процесс 40 электровосстановления оксидно-фторидных и фторидных ионов алюминия до металлического алюминия, однако ведение электролиза в потенциостатическом режиме при потенциале катода на 0.05 В положительнее потенциала алюминиевого электрода 45 позволяет максимально исключить этот побочный процесс. На аноде при электролизе выделяется смесь газов $CO-CO_2$, что дополнительно обеспечивает возможность ведения длительного электролиза расплавленной смеси $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$ и исключает

необходимость регенерации смеси после электролиза.

Благодаря относительно высокой растворимости и скорости растворения ZrO_2 в расплавленной смеси $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$ процесс восстановления оксида до металлического циркония лимитируется диффузией оксидно-фторидных и фторидных ионов циркония к графитовому катоду, скорость которой на порядки превышает скорость твердофазной диффузии в известных способах.

Более того, заявленный способ исключает необходимость прессования ZrO_2 в таблетки, либо изготовление оксикарбидного или оксикарбонитридного анода, что существенно упрощает осуществление способа. По окончании электролиза содержание растворенных в расплавленной смеси $KF-NaF-AlF_3$ оксидов может быть сокращено до минимума, что существенно сократит содержание кислорода в катодном осадке и упростит последующее отделение металлического циркония от остатков солей и невосстановленных оксидов.

Технический результат, достигаемый заявлением способом, заключается в повышении скорости получения циркония, исключении ряда операций по подготовке ZrO_2 перед электролитическим восстановлением, а также упрощении отделения полученного циркония от остатков соли и невосстановленных оксидов. Кроме того, возможность ведения электролиза в атмосфере воздуха упрощает конструкцию электролизера и

контроль электролиза.

Изобретение иллюстрируется фигурами, где на фиг. 1 представлена оптическая фотография осадка циркония на графитовом катоде; на фиг. 2 -микрофотография осадка циркония на графитовом катоде с указанием содержания элементов в разных точках осадка.

Экспериментальную реализацию осуществляли в лабораторном электролизере, изготовленном из плотного графитового тигля, размещенного в алюндом контейнере. В графитовый тигель электролизера загружали 600 г смеси (мас. %) 60KF-38AlF₃-2ZrO₂

(все реагенты квалификации ХЧ, ОАО «Вектон», Россия) и электролизер вместе с указанной смесью помещали в печи сопротивления и нагревали до температуры 790°C. После плавления в расплавленную смесь погружали графитовый катод в виде цилиндра и алюминиевый электрод сравнения; функцию анода при электролизе выполнял графитовый тигель электролизера, подвод тока к которому осуществляли через дно тигля при помощи стального стержня.

Электролиз вели при потенциале графитового катода на 0.05 В положительнее потенциала алюминиевого электрода с использованием потенциостата/гальваностата AutoLab 302N (Нидерланды), при этом катодная плотность тока постепенно снизилась

с 0.15 до 0.05 A/cm² за 2 часа электролиза. По окончании электролиза катод с осадком извлекли из расплавленной смеси, а саму смесь слили в изложницу. После достижения комнатной температуры часть катодного осадка была механически счищена с катода для выполнения рентгенофлюоресцентного анализа осадка. Из остальной части был изготовлен образец поперечного среза осадка непосредственно на катоде с целью его анализа методом сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноструктурного анализа. По данным рентгенофлюоресцентного анализа катодный осадок был на 24 мас. % представлен металлическим цирконием в смеси с солями $KAlF_4$ и K_3AlF_6 . Из оптической фотографии, приведенной на фиг. 1, видно, что осадок представлен включениями металлической фазы, на 98.5-99.5 мас. % представленной цирконием по данным микрорентгеноструктурного анализа (фиг. 2). Полученный цирконий может

быть легко отделен от остатков соли и оксида, например, путем вакуумной дистилляции или химического травления.

Аналогичный осадок, содержащий 99.0-99.5 мас. % циркония и не выше 0.6 мас. %) алюминия был получен при осуществлении способа в смеси (мас. %) 49.5KF-

⁵ 50AlF₃-0.5ZrO₂ при температуре 650°C, в смеси (мас. %) 40KF-10NaF-48AlF₃-2ZrO₂ при температуре 800°C и в смеси 20KF-47.5NaF-30AlF₃-2.5ZrO₂ при температуре 850°C.

Таким образом, в результате электролиза на катоде был достоверно получен металлический цирконий с примесью алюминия до 0.6 мас. % при использовании в качестве источника циркония его оксида.

¹⁰

(57) Формула изобретения

Способ получения циркония электролизом расплавленных солей, включающий восстановление ZrO₂ до металлического циркония в процессе электролиза расплавленных солей при температуре от 650 до 850°C, при этом в качестве расплавленной соли используют смесь солей, мас. %: (20-60)KF - (до 47,5)NaF - (30-50)AlF₃ - (0,5-2,5)ZrO₂, электролиз ведут в атмосфере воздуха при потенциале катода на 0,05 В положительнее потенциала алюминиевого электрода сравнения, а в качестве катода используют графит.

²⁰

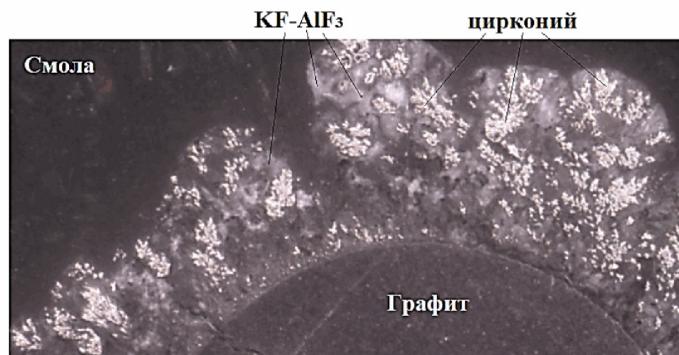
²⁵

³⁰

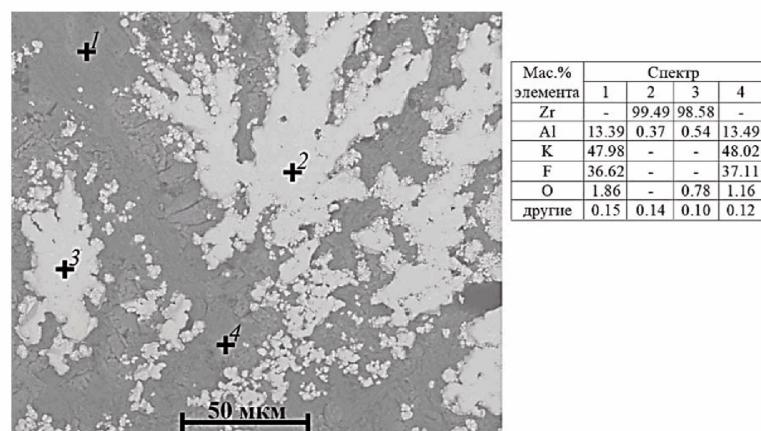
³⁵

⁴⁰

⁴⁵



Фиг. 1



Фиг. 2