



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:  
13.01.2022

Дата 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),  
Суздальцев Андрей Викторович (RU),  
Мушников 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-  
AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 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 ZrO<sub>2</sub> 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)AlF<sub>3</sub> - (0,5-2,5) ZrO<sub>2</sub>. 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.



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,  
Arkhipov 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 biudzhethnoe  
uchrezhdenie nauki Institut  
vysokotemperaturnoi elektrokhemii Uralskogo  
otdeleniia 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)AlF<sub>3</sub> - (0.5-2.5)ZrO<sub>2</sub>. 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 unreduced oxides.

1 cl, 2 dwg

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 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.

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 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 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 получения циркония из  $ZrO_2$  в одну стадию, однако все предложенные способы предполагают получение циркониевого концентрата с высоким содержанием  $ZrO_2$ .

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  $ZrO_2$ , 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  $CaZrO_3$ . 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  $CaZrO_3$  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 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 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 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 электролиз расплавленной соли  $KF-NaF-AlF_3$  с растворенным в ней  $ZrO_2$  ведут в гальваностатическом режиме с использованием жидкометаллического алюминиевого катода, при этом наряду с электролитическим восстановлением растворенного в расплавленной соли  $ZrO_2$  параллельно протекает его алюминотермическое восстановление. Продуктами как электролитического, так и алюминотермического восстановления  $ZrO_2$  являются металлический цирконий и его интерметаллидные 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 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) $ZrO_2$  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 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 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 заявленным 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 алундовом контейнере. В графитовый тигель электролизера загружали 600 г смеси (мас. %)  $60KF-38AlF_3-2ZrO_2$  (все реагенты квалификации ХЧ, ОАО «Вектон», Россия) и электролизер вместе с указанной смесью помещали в печи сопротивления и нагревали до температуры  $790^\circ C$ . 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  $0.05 \text{ A/cm}^2$  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 рентгенофлуоресцентного 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 рентгенофлуоресцентного 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

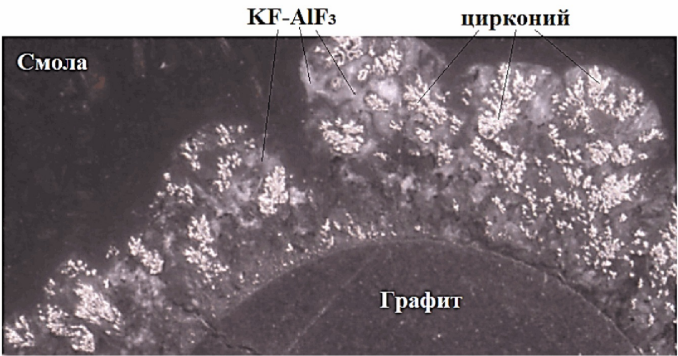
быть легко отделен от остатков соли и оксида, например, путем вакуумной дистилляции или химического травления.

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 50AlF<sub>3</sub>-0.5ZrO<sub>2</sub> при температуре 650°C, в смеси (мас. %) 40KF-10NaF-48AlF<sub>3</sub>-2ZrO<sub>2</sub> при температуре 800°C и в смеси 20KF-47.5NaF-30AlF<sub>3</sub>-2.5ZrO<sub>2</sub> при температуре 850°C.

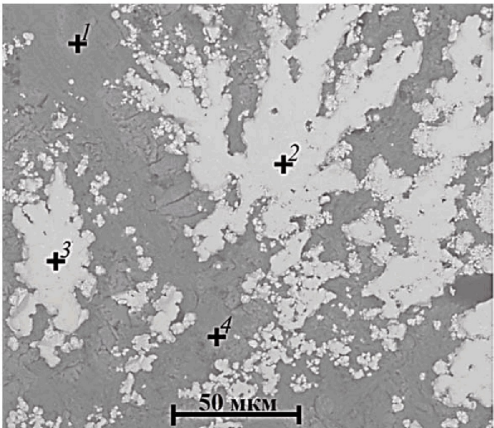
Таким образом, в результате электролиза на катоде был достоверно получен металлический цирконий с примесью алюминия до 0.6 мас. % при использовании в качестве источника циркония его оксида.

#### (57) Формула изобретения

Способ получения циркония электролизом расплавленных солей, включающий восстановление ZrO<sub>2</sub> до металлического циркония в процессе электролиза расплавленных солей при температуре от 650 до 850°C, при этом в качестве расплавленной соли  
15 используют смесь солей, мас. %: (20-60)KF - (до 47,5)NaF - (30-50)AlF<sub>3</sub> - (0,5-2,5)ZrO<sub>2</sub>, электролиз ведут в атмосфере воздуха при потенциале катода на 0,05 В положительнее потенциала алюминиевого электрода сравнения, а в качестве катода используют графит.



Фиг. 1



Мас.% элемента	Спектр			
	1	2	3	4
Zr	-	99.49	98.58	-
Al	13.39	0.37	0.54	13.49
K	47.98	-	-	48.02
F	36.62	-	-	37.11
O	1.86	-	0.78	1.16
другие	0.15	0.14	0.10	0.12

Фиг. 2