



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C25C 3/26 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008132913/02, 08.08.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.08.2008

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2010

(45) Опубликовано: 27.09.2010 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1741476 A1, 27.02.2000. SU 1776092 A1,
27.02.2000. SU 1722071 A1, 27.02.2000. US
5015342 A, 15.05.1991. FR 2636347 A1,
08.05.1990. US 4851089 A, 25.07.1989. EP
0053567 B1, 02.07.1986.

Адрес для переписки:
123060, Москва, а/я 369, ВНИИИМ, ОИС

(72) Автор(ы):

Матюшкин Николай Александрович (RU),
Безумов Валерий Николаевич (RU),
Дунаев Александр Иванович (RU),
Штуца Михаил Георгиевич (RU),
Погудин Сергей Евгеньевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество
"Высокотехнологический научно-
исследовательский институт неорганических
материалов имени академика А.А.Бочвара"
(RU),
Открытое акционерное общество "Чепецкий
механический завод" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИРКОНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения циркония электролизом расплавленных солей. Способ получения циркония электролизом расплавленного электролита с использованием в качестве исходных солей фторцирконата калия, хлорида калия и тетрафторида циркония включает контроль количества электричества, контроль температуры электролита, поддержание состава электролита. Состав электролита поддерживают путем взятия проб электролита для определения его состава по концентрациям циркония и хлора и определения расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия и загрузки их в электролизер.

Во втором варианте способа в качестве исходных солей используют фторцирконат калия, хлорид калия, хлорид натрия и тетрафторид циркония, а в третьем - фторцирконат калия, хлорид калия, хлорид натрия, хлорид магния и тетрафторид циркония. Определение расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия, а также хлорида натрия и хлорида магния ведут по расчетным формулам. Техническим результатом является повышение точности поддержания состава электролита и, как следствие, повышение извлечения циркония, а также снижение частоты анализа химического состава электролита до одного раза в сутки. 3 н.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008132913/02, 08.08.2008**

(24) Effective date for property rights:
08.08.2008

(43) Application published: **20.02.2010**

(45) Date of publication: **27.09.2010 Bull. 27**

Mail address:
123060, Moskva, a/ja 369, VNIIM, OIS

(72) Inventor(s):

**Matjushkin Nikolaj Aleksandrovich (RU),
Bezumov Valerij Nikolaevich (RU),
Dunaev Aleksandr Ivanovich (RU),
Shtutsa Mikhail Georgievich (RU),
Pogudin Sergej Evgen'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Vysokotekhnologicheskij nauchno-
issledovatel'skij institut neorganicheskikh
materialov imeni akademika A.A.Bochvara"
(RU),
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Chepetskij
mekhanicheskij zavod" (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING ZIRCONIUM THROUGH MOLTEN ELECTROLYTE ELECTROLYSIS (VERSIONS)

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of producing zirconium through electrolysis of a molten electrolyte using initial salts in form of potassium fluorozirconate, potassium chloride and zirconium tetrafluoride involves controlling amount of electricity, control of temperature of the electrolyte and maintaining composition of the electrolyte. Composition of the electrolyte is maintained by taking samples of the electrolyte in order to determine its composition from concentration of zirconium and chlorine and determination of calculated mass for loading potassium fluorozirconate and potassium chloride and feeding them into the electrolysis cell. In the

second version of the method, the initial salts used are potassium fluorozirconate, potassium chloride, sodium chloride and zirconium tetrafluoride, and in the third version the initial salts are potassium fluorozirconate, potassium chloride, sodium chloride, magnesium chloride and zirconium tetrafluoride. Calculated mass of loading potassium fluorozirconate and potassium chloride, as well as sodium chloride and magnesium chloride is determined using design formulae.

EFFECT: more accurate maintenance of electrolyte composition and increased extraction of zirconium, and reduction of frequency of analysing chemical composition of the electrolyte to once a day.

3 cl, 2 tbl, 1 ex

RU 2 400 568 C2

RU 2 400 568 C2

Изобретение относится к области получения циркония электролизом расплавленного электролита.

Известен способ получения циркония, при котором дозирование солей в расплав осуществляется в зависимости от температуры электролита [Безумов В.Н., Бакланов В.П., Дунаев А.И., Матюшкин Н.А, Титов Г.Н., Огородников Л.В. Разработка математических моделей процесса электролиза в расплаве K_2ZrF_6 -KCl-KF-NaCl, Цветные металлы, №7, 2005 г., 100-102 с.]. В соответствии с этим способом при температуре электролита больше заданного значения осуществляется дозирование солей в расплав, а при температуре электролита меньше заданного значения дозирование солей в расплав отсутствует.

Недостатком известного способа является низкая точность поддержания состава электролита, вызванная возможностью неполной выработки загрузки солей.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению является аналог [а.с. СССР №1741476, кл. C25C 3/26], в котором имеется способ получения циркония электролизом расплавленного электролита с использованием в качестве исходных солей фторцирконата калия и хлорида калия, включающий контроль количества электричества и состава электролита, расчет величины загрузки исходных солей фторцирконата и хлорида калия и загрузку их в электролизер, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода циркония по току за счет повышения точности состава электролита перед загрузкой измеряют температуру электролита и расчет величины загрузки исходных солей ведут по формулам:

$$P_{K_2ZrF_6} = A_{Zr} \cdot Q - B_{Zr} (C_{Zr} - C'_{Zr}) + D_{Zr} (T - T'),$$

$$P_{KCl} = A_{Cl} \cdot Q - B_{Cl} (C_{Cl} - C'_{Cl}) + D_{Cl} (T - T'),$$

где $P_{K_2ZrF_6}$, P_{KCl} - количество солей фторцирконата и хлорида калия, загружаемых в текущем периоде, кг;

Q - количество электричества за прошедший период, кАч;

C_{Zr} , C_{Cl} - содержание циркония и хлора в электролите в прошедшем периоде, мас.%;

T - результат измерения температуры электролита перед загрузкой, °С;

C'_{Zr} , C'_{Cl} - заданные значения содержания циркония и хлора в электролите, мас.%;

T' - заданное значение температуры электролита, °С;

A_{Zr} , B_{Zr} , D_{Zr} , A_{Cl} , B_{Cl} , D_{Cl} - заданные коэффициенты $A_{Zr}=1,6-2,0$; $B_{Zr}=2-40$; $D_{Zr}=1,4-3,7$; $A_{Cl}=1,3-3,1$; $B_{Cl}=10-30$; $D_{Cl}=0,8-2,6$.

Данное техническое решение принято в качестве прототипа всех заявленных объектов.

Недостатками этого способа являются низкая точность поддержания химического состава электролита, что существенно снижает извлечение циркония, а также частый анализ химического состава электролита (два раза в сутки).

Указанные недостатки являются следствием того, что при расчете величины загрузки солей не учитываются изменения массы жидкой фазы электролита. В качестве оперативной информации, характеризующей состав электролита в текущий момент времени, используется температура электролита, которая, как известно, зависит также от индивидуальных особенностей каждого электролизера, температуры окружающей среды, токовой нагрузки, номера среза катодного осадка, межполюсного расстояния и т.д.

Задачей, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является повышение точности поддержания состава электролита и, как следствие, повышение извлечения циркония, а также снижение частоты анализа химического состава

электролита до одного раза в сутки.

Для решения поставленной задачи способ получения циркония электролизом расплавленного электролита с использованием в качестве исходных солей фторцирконата калия, хлорида калия и тетрафторида циркония включает контроль количества электричества, контроль температуры электролита, поддержание состава электролита путем взятия проб электролита для определения его состава по концентрациям циркония и хлора, определения расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия и загрузки их в электролизер, причем определение расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия ведут по формулам

$$P_{K_2ZrF_6}^n = k_1 \cdot W^n + \frac{(C_{Zr}^{зад} - C_{Zr}^{рас})}{0,32 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}} - 1,7047 \cdot P_{ZrF_4}^n,$$

$$P_{KCl}^n = k_2 \cdot W^n + \frac{(C_{Cl}^{зад} - C_{Cl}^{рас})}{0,4755 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}},$$

где $P_{K_2ZrF_6}^n$, P_{KCl}^n - расчетные массы загрузки солей K_2ZrF_6 , KCl , кг;

$P_{ZrF_4}^n$ - масса загружаемого ZrF_4 , кг;

k_1, k_2 , - эмпирические коэффициенты: $k_1=1-3$; $k_2=0,5-2,5$;

W^n - количество электричества, кАч;

$C_i^{зад}$ - заданные значения концентраций Zr и Cl в электролите, мас.%;

$P_{\text{ж}}$ - масса жидкой фазы электролита, кг;

$C_i^{рас}$ - текущие значения концентраций Zr и Cl в электролите, мас.%, рассчитывают по формулам

$$C_{Zr}^{рас} = \frac{C_{Zr}^{фак} \cdot P_{\text{ж}} + 0,32 \cdot (P_{K_2ZrF_6}^{n-1} - k_1 \cdot W^{n-1}) + 0,5455 \cdot P_{ZrF_4}^{n-1} - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Zr}^{фак}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

$$C_{Cl}^{рас} = \frac{C_{Cl}^{фак} \cdot P_{\text{ж}} + 0,4755 \cdot (P_{KCl}^{n-1} - k_2 \cdot W^{n-1}) - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Cl}^{фак}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

где $C_i^{фак}$ - значения концентраций Zr и Cl в электролите по химическому анализу, мас.%;

$P_{K_2ZrF_6}^{n-1}$, P_{KCl}^{n-1} , $P_{ZrF_4}^{n-1}$ - фактические массы фторцирконата калия, хлорида калия и тетрафторида циркония, отдозированных в расплав после взятия пробы электролита на его состав, кг;

W^{n-1} - фактическое количество электричества, потраченное после взятия пробы электролита для определения его состава, кАч;

$P_{\text{ж}}$ - масса слитого электролита, кг.

Для решения поставленной задачи по второму варианту способ получения циркония электролизом расплавленного электролита с использованием в качестве исходных солей фторцирконата калия, хлорида калия, хлорида натрия и тетрафторида циркония включает контроль количества электричества, контроль температуры электролита, поддержание состава электролита путем взятия проб электролита для определения его состава по концентрациям циркония и хлора, определение расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия и загрузки их в электролизер, причем определение расчетной массы загрузки фторцирконата калия, хлорида калия и

хлорида натрия ведут по формулам

$$P_{K_2ZrF_6}^n = k_1 \cdot W^n + \frac{(C_{Zr}^{зад} - C_{Zr}^{рас})}{0,32 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}} - 1,7047 \cdot P_{ZrF_4},$$

5

$$P_{KCl}^n = k_2 \cdot W^n + \frac{(C_{Cl}^{зад} - C_{Cl}^{рас})}{0,4755 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}},$$

10

$$P_{NaCl}^n = k_3 \cdot W^n + \frac{(C_{Na}^{зад} - C_{Na}^{рас})}{0,39327 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}},$$

где $P_{K_2ZrF_6}^n$, P_{KCl}^n , P_{NaCl}^n - расчетные массы загрузки солей K_2ZrF_6 , KCl , $NaCl$, кг;

$P_{ZrF_4}^n$ - масса загружаемого ZrF_4 , кг;

15

k_1, k_2, k_3 , - эмпирические коэффициенты: $k_1=1-3$; $k_2=0,5-2,5$; $k_3=0,05-0,3$;

W^n - количество электричества, кАч;

$C_i^{зад}$ - заданные значения концентраций Zr , Cl и Na в электролите, мас.%;

$P_{\text{ж}}$ - масса жидкой фазы электролита, кг;

20

$C_i^{рас}$ - текущие значения концентраций Zr , Cl и Na в электролите, мас.%, рассчитывают по формулам:

$$C_{Zr}^{рас} = \frac{C_{Zr}^{фак} \cdot P_{\text{ж}} + 0,32 \cdot (P_{K_2ZrF_6}^{n-1} - k_1 \cdot W^{n-1}) + 0,5455 \cdot P_{ZrF_4}^{n-1} - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Zr}^{фак}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

25

$$C_{Cl}^{рас} = \frac{C_{Cl}^{фак} \cdot P_{\text{ж}} + 0,4755 \cdot (P_{KCl}^{n-1} - k_2 \cdot W^{n-1}) + 0,6067 \cdot P_{NaCl}^{n-1} - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Cl}^{фак}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

30

$$C_{Na}^{рас} = \frac{C_{Na}^{фак} \cdot P_{\text{ж}} + 0,39327 \cdot (P_{NaCl}^{n-1} - k_3 \cdot W^{n-1}) - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Na}^{фак}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

где $C_i^{фак}$ - значения концентраций Zr , Cl и Na в электролите по химическому анализу, мас.%;

35

$P_{K_2ZrF_6}^{n-1}$, P_{KCl}^{n-1} , P_{NaCl}^{n-1} , $P_{ZrF_4}^{n-1}$ - фактические массы фторцирконата калия, хлорида калия, хлорида натрия и тетрафторида циркония, отдозированных в расплав после взятия пробы электролита на его состав, кг;

W^{n-1} - фактическое количество электричества, потраченное после взятия пробы электролита для определения его состава, кАч;

40

$P_{\text{ж}}$ - масса слитого электролита, кг.

Для решения поставленной задачи по третьему варианту способ получения циркония электролизом расплавленного электролита с использованием в качестве исходных солей фторцирконата калия, хлорида калия, хлорида натрия, хлорида магния и тетрафторида циркония включает контроль количества электричества, контроль температуры электролита, поддержание состава электролита путем взятия проб электролита для определения его состава по концентрациям циркония и хлора, определения расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия и загрузки их в электролизер, причем определение расчетной массы загрузки фторцирконата калия, хлорида калия, хлорида натрия и хлорида магния ведут по формулам

50

$$P_{K_2ZrF_6}^n = k_1 \cdot W^n + \frac{(C_{Zr}^{зад} - C_{Zr}^{рас})}{0,32 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}}, - 1,7047 \cdot P_{ZrF_4},$$

$$P_{KCl}^n = k_2 \cdot W^n + \frac{(C_{Cl}^{зад} - C_{Cl}^{рас})}{0,4755 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}},$$

$$P_{NaCl}^n = k_3 \cdot W^n + \frac{(C_{Na}^{зад} - C_{Na}^{рас})}{0,39327 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}},$$

$$P_{MgCl_2}^n = k_4 \cdot W^n + \frac{(C_{Mg}^{зад} - C_{Mg}^{рас})}{0,2552 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}},$$

где $P_{K_2ZrF_6}^n$, P_{KCl}^n , P_{NaCl}^n , $P_{MgCl_2}^n$ - расчетные массы загрузки солей K_2ZrF_6 , KCl , $NaCl$, $MgCl_2$, кг;

$P_{ZrF_4}^n$ - масса загружаемого ZrF_4 , кг;

k_1, k_2, k_3, k_4 - эмпирические коэффициенты: $k_1=1-3$; $k_2=0,5-2,5$; $k_3=0,05-0,3$; $k_4=0,01-0,1$;

W^n - количество электричества, кАч;

$C_i^{зад}$ - заданные значения концентраций Zr, Cl, Na, Mg в электролите, мас.%;

$P_{\text{ж}}$ - масса жидкой фазы электролита, кг;

$C_i^{рас}$ - текущие значения концентраций Zr, Cl, Na и Mg в электролите, мас.%,

рассчитывают по формулам

$$C_{Zr}^{рас} = \frac{C_{Zr}^{фак} \cdot P_{\text{ж}} + 0,32 \cdot (P_{K_2ZrF_6}^{n-1} - k_1 \cdot W^{n-1}) + 0,5455 \cdot P_{ZrF_4}^{n-1} - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Zr}^{фак}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

$$C_{Cl}^{рас} = \frac{C_{Cl}^{фак} \cdot P_{\text{ж}} + 0,4755 \cdot (P_{KCl}^{n-1} - k_2 \cdot W^{n-1}) + 0,6067 \cdot P_{NaCl}^{n-1} - 0,7447 \cdot P_{MgCl_2}^{n-1} - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Cl}^{фак}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

$$C_{Na}^{рас} = \frac{C_{Na}^{фак} \cdot P_{\text{ж}} + 0,39327 \cdot (P_{NaCl}^{n-1} - k_3 \cdot W^{n-1}) - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Na}^{фак}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

$$C_{Mg}^{рас} = \frac{C_{Mg}^{фак} \cdot P_{\text{ж}} + 0,2552 \cdot (P_{MgCl_2}^{n-1} - k_4 \cdot W^{n-1}) - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Mg}^{фак}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

где $C_i^{фак}$ - значения концентраций Zr, Cl, Na и Mg в электролите по химическому анализу, мас.%;

$P_{K_2ZrF_6}^{n-1}$, P_{KCl}^{n-1} , P_{NaCl}^{n-1} , $P_{MgCl_2}^{n-1}$, $P_{ZrF_4}^{n-1}$ - фактические массы фторцирконата калия,

хлорида калия, хлорида натрия, хлорида магния и тетрафторида циркония, отдозированных в расплав после взятия пробы электролита на его состав, кг;

W^{n-1} - фактическое количество электричества, потраченное после взятия пробы электролита для определения его состава, кАч;

$P_{\text{ж}}$ - масса слитого электролита, кг.

С целью выработки всей загрузки солей производят расчет остатка солей в загрузочном бункере по формуле:

$$P_{ост} = P_{загр} - Z_{рш} \cdot V_{ш},$$

где $P_{ост}$ - масса оставшихся солей за истекший период, кг;

$P_{загр}$ - масса солей загруженных в бункер электролизера за истекший период, кг;

$z_{рш}$ - время работы шнекового питателя за истекший период, мин;

$V_{ш}$ - производительность шнекового питателя, кг/мин.

В случае необходимости осуществляется равномерное дозирование остатка солей в расплав в зависимости от массы оставшихся солей и производительности шнекового питателя.

Указанные признаки являются необходимыми и все вместе достаточны для решения поставленной задачи.

Предлагаемый способ осуществляют на промышленном электролизере для получения циркония. В случае отсутствия данных анализа химического состава электролита производят расчет содержания Zr, Cl. При добавках в электролит NaCl рассчитывают содержание Na. При добавках в электролит $MgCl_2$ рассчитывают содержание Mg. Затем осуществляют расчет загрузки солей K_2ZrF_6 , KCl, NaCl, $MgCl_2$ (если в состав шихты не входит NaCl, то расчет массы загрузки для этой соли (P_{NaCl}) не производят. Если в состав шихты не входит $MgCl_2$, то расчет массы загрузки для этой соли (P_{MgCl_2}) не производят). Затем взвешивают их и загружают в бункер электролизера. Дозирование солей в электролит осуществляют в зависимости от температуры электролита: $t > t_{зад}$ - включают шнековый питатель; $t < t_{зад}$ шнековый питатель отключают. В конце текущего периода дозирования осуществляют расчет остатка солей в загрузочном бункере электролизера. Если расчет показал, что соли в бункере остались, то производят их равномерное дозирование в расплав.

Возможность осуществления предлагаемого способа подтверждается следующим примером.

Пример

Всего опыт длился 24 периода по 6 часов и проводился на двух электролизерах (на первом электролизере получение циркония осуществлялось по прототипу, на втором электролизере - по предлагаемому способу). В качестве исходных солей по прототипу использовались фторцирконат калия и хлорид калия. Состав электролита в первом электролизере в среднем поддерживался на уровне: $C_{Zr}=5$ мас.%, $C_{Cl}=9,5$ мас.%. В качестве исходных солей по предлагаемому способу использовались фторцирконат калия, тетрафторид циркония, хлорид калия, хлорид натрия и хлорид магния. Состав электролита во втором электролизере в среднем поддерживался на уровне: $C_{Zr}=3,3$ мас.%, $C_{Cl}=8,5$ мас.%, $C_{Na}=3$ мас.%, $C_{Mg}=0,2$ мас.%. Загрузка исходных солей в электролизеры производилась один раз в период. Контроль количества электричества производился по амперметру. Температура электролита измерялась с помощью термопары ТХА. Температура электролита в среднем поддерживалась на уровне 760°C . Масса жидкой фазы электролита определялась статистическими методами. Слив избыточного электролита осуществлялся один раз в сутки. Масса слитого электролита определялась на электронных весах. При проведении опыта по предлагаемому способу загрузка тетрафторида циркония в электролит осуществлялась по следующему регламенту: 1, 5, 9, 13, 17, 21, периоды по 60 кг; все остальные периоды по 30 кг. Взятие пробы электролита и ее химический анализ осуществляли один раз в сутки. При проведении опыта по прототипу в периодах, когда отсутствовали данные химического анализа, состав электролита принимался равным заданному. Для определения расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия по прототипу использовались следующие значения коэффициентов: $A_{Zr}=1,80$, $A_{Cl}=1,20$, $B_{Zr}=30$, $B_{Cl}=20$. Значения коэффициентов D_{Zr} и D_{Cl} определялись из условий

$$D_{Zr} + D_{Cl} = 4и \frac{D_{Zr}}{D_{Cl}} = \frac{P_{K_2ZrF_6}}{P_{KCl}} (\text{по прототипу}).$$

Для определения расчетной массы загрузки фторцирконата калия, хлорида калия, хлорида натрия и хлорида магния по предлагаемому способу использовались следующие значения коэффициентов: $k_1=1,82$; $k_2=1,14$; $k_3=0,11$; $k_4=0,01$. Фактические массы солей, отдозированных в расплав, определяли с помощью шнекового дозатора.

Результаты опыта для первого электролизера приведены в таблице 1. Результаты опыта для второго электролизера приведены в таблице 2.

Как видно из таблиц 1 и 2, при получении циркония по прототипу колебания содержания циркония в электролите составили $+0,8$; $-0,7$ мас.%; колебания содержания хлора в электролите составили $+1,3$; $-0,8$ мас.%. При получении циркония по предлагаемому способу колебания содержания циркония в электролите составили $+0,2$; $-0,3$ мас.%; колебания содержания хлора в электролите составили $+0,4$; $-0,3$ мас.%; колебания содержания натрия в электролите составили $+0,2$; $-0,1$ мас.%; колебания содержания магния в электролите составили $+0,03$; $-0,02$ мас.%.

Таким образом, получение циркония по предлагаемому способу позволяет одновременно увеличить точность поддержания состава электролита и вести процесс электролиза при одном химическом анализе состава электролита в сутки, что приводит к повышению выхода по току и извлечению циркония, а также к снижению издержек при производстве циркония.

Таблица 1						
Данные процесса получения циркония электролизом расплавленного электролита по прототипу						
Номер периода	Кол-во электричества, кАч	Температура электролита, °C	Расчетная масса загрузки, кг		Состав электролита, мас.%	
			P _{K₂ZrF₆}	P _{KCl}	C _{Zr}	C _{Cl}
1	62	774	152,261	93,739	4,8	9,6
2	66	753	102	68	-	-
3	63	764	123	82	-	-
4	64	769	136,8	91,2	-	-
5	65	772	133,8	89,2	5,4	9,9
6	63	764	123	82	-	-
7	66	775	154,8	103,2	-	-
8	65	766	131,4	87,6	-	-
9	61	749	57,415	31,585	5,8	10,8
10	63	750	89,4	59,6	-	-
11	62	765	123,6	82,4	-	-
12	65	753	100,2	66,8	-	-
13	66	742	80,628	60,372	4,9	8,9
14	63	763	120,6	80,4	-	-
15	64	761	117,6	78,4	-	-
16	65	759	114,6	76,4	-	-
17	64	756	117,509	76,491	4,6	9,2
18	64	754	100,8	67,2	-	-
19	66	758	114	76	-	-
20	65	758	112,2	74,8	-	-
21	62	757	125,465	85,535	4,3	8,7
22	64	760	115,2	76,8	-	-
23	61	754	95,4	63,6	-	-
24	63	762	118,2	78,8	-	-

Данные процесса получения циркония электролизом расплавленного электролита по предлагаемому способу

Номер периода	Кол-во электричест- ва, кАч	Масса жидкой фазы электролита, кг	Масса слитого эле-ктролита, кг	Расчетная масса загрузки, кг					Фактическая масса солей, отдозированных в расплав, кг				Состав электролита, мас. %			
				P _{K₂ZrF₆}	P _{KCl}	P _{NaCl}	P _{MgCl₂}	P _{K₂ZrF₆}	P _{ZrF₄}	P _{KCl}	P _{NaCl}	P _{MgCl₂}	C _{Zr}	C _{Cl}	C _{Na}	C _{Mg}
1	66	2078	0	4,85	57,759	-3,308	2,289	6	60	58	0	2	3,5	8,9	3,2	0,18
2	63	2000	104	73,644	87,718	12,083	1,606	73	30	87	11	1	-	-	-	-
3	64	2026	0	66,115	58,284	8,19	1,259	67	30	58	8	1	-	-	-	-
4	65	2052	0	66,285	62,422	7,355	0,917	66	30	63	8	0	-	-	-	-
5	66	2078	0	37,319	88,35	12,544	-0,154	38	60	88	12	0	3	8,2	2,9	0,21
6	63	2000	102	71,934	74,218	14,728	1,308	73	30	74	15	1	-	-	-	-
7	63	2026	0	62,563	51,364	6,759	0,947	63	30	52	6	1	-	-	-	-
8	66	2052	0	68,53	65,12	8,017	0,611	68	30	66	9	0	-	-	-	-
9	65	2078	0	9,524	60,99	12,434	1,464	11	60	61	12	1	3,4	8,8	2,9	0,19
10	62	2000	107	71,41	73,669	14,867	1,839	71	30	73	14	1	-	-	-	-
11	63	2026	0	64,055	53,099	7,901	1,485	65	30	53	8	1	-	-	-	-
12	65	2052	0	66,221	62,185	7,064	1,146	66	30	61	8	1	-	-	-	-
13	65	2078	0	29,006	82,84	7,15	-1,793	30	60	82	7	0	3,1	8,3	3	0,23
14	63	2000	110	72,783	82,538	15,243	-0,124	72	30	84	15	0	-	-	-	-
15	65	2026	0	68,063	53,639	7,501	0,517	67	30	54	7	0	-	-	-	-
16	64	2052	0	66,414	63,405	7,545	1,155	66	30	63	7	1	-	-	-	-
17	66	2078	0	17,838	79,61	1,976	-0,969	17	60	79	2	0	3,3	8,4	3,1	0,22
18	63	2000	104	74,79	87,781	14,961	0,58	76	30	89	14	0	-	-	-	-
19	64	2026	0	64,276	54,085	8,106	1,219	65	30	53	8	1	-	-	-	-
20	65	2052	0	66,421	63,17	7,269	0,876	66	30	63	7	0	-	-	-	-
21	65	2078	0	22,512	74,1	7,15	1,464	23	60	74	8	1	3,2	8,5	3	0,19
22	62	2000	106	71,474	77,767	13,869	1,832	70	30	77	13	1	-	-	-	-
23	64	2026	0	66,941	55,666	8,001	1,487	66	30	56	9	1	-	-	-	-
24	66	2052	0	69,941	61,635	6,273	1,158	71	30	61	6	1	-	-	-	-

Формула изобретения

1. Способ получения циркония электролизом расплавленного электролита с использованием в качестве исходных солей фторцирконата калия, хлорида калия и тетрафторида циркония, включающий контроль количества электричества, контроль температуры электролита, поддержание состава электролита путем взятия проб электролита для определения его состава по концентрациям циркония и хлора, определения расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия и загрузки их в электролизер, при этом определение расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия ведут по формулам:

$$P_{K_2ZrF_6}^n = k_1 \cdot W^n + \frac{(C_{Zr}^{\text{зад}} - C_{Zr}^{\text{рас}})}{0,32 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}} - 1,7047 \cdot P_{ZrF_4}^n,$$

$$P_{KCl}^n = k_2 \cdot W^n + \frac{(C_{Cl}^{\text{зад}} - C_{Cl}^{\text{рас}})}{0,4755 \cdot 100} \cdot P_{\text{ж}},$$

где $P_{K_2ZrF_6}^n$, P_{KCl}^n - расчетные массы загрузки солей K_2ZrF_6 , KCl , кг;

$P_{ZrF_4}^n$ - масса загружаемого ZrF_4 , кг;

k_1 , k_2 , - эмпирические коэффициенты: $k_1=1-3$; $k_2=0,5-2,5$;

W^n - количество электричества, кАч;

$C_i^{\text{зад}}$ - заданные значения концентраций Zr и Cl в электролите, мас.%;

$P_{\text{ж}}$ - масса жидкой фазы электролита, кг;

$C_i^{\text{рас}}$ - текущие значения концентраций Zr и Cl в электролите, мас.%, рассчитывают по формулам:

$$C_{Zr}^{\text{рас}} = \frac{C_{Zr}^{\text{фак}} \cdot P_{\text{ж}} + 0,32 \cdot (P_{K_2ZrF_6}^{n-1} - k_1 \cdot W^{n-1}) + 0,5455 \cdot P_{ZrF_4}^{n-1} - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Zr}^{\text{фак}}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

$$C_{Cl}^{\text{рас}} = \frac{C_{Cl}^{\text{фак}} \cdot P_{\text{ж}} + 0,4755 \cdot (P_{KCl}^{n-1} - k_2 \cdot W^{n-1}) - 0,5 \cdot P_{\text{ж}} \cdot C_{Cl}^{\text{фак}}}{P_{\text{ж}} + 0,5 \cdot P_{\text{ж}}},$$

где $C_i^{\text{фак}}$ - значения концентраций Zr и Cl в электролите по химическому анализу, мас.%;

$P_{K_2ZrF_6}^{n-1}$, P_{KCl}^{n-1} , $P_{ZrF_4}^{n-1}$ - фактические массы фторцирконата калия, хлорида калия и тетрафторида циркония, отдозированных в расплав после взятия пробы электролита на его состав, кг;

5 W^{n-1} - фактическое количество электричества, потраченное после взятия пробы электролита для определения его состава, кАч;

$P_{C\Theta}$ - масса слитого электролита, кг

2. Способ получения циркония электролизом расплавленного электролита с использованием в качестве исходных солей фторцирконата калия, хлорида калия, хлорида натрия и тетрафторида циркония, включающий контроль количества электричества, контроль температуры электролита, поддержание состава электролита путем взятия проб электролита для определения его состава по концентрациям циркония и хлора, определения расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия и загрузки их в электролизер, при этом определение расчетной массы загрузки фторцирконата калия, хлорида калия и хлорида натрия ведут по формулам:

$$P_{K_2ZrF_6}^n = k_1 \cdot W^n + \frac{(C_{Zr}^{зад} - C_{Zr}^{рас})}{0,32 \cdot 100} \cdot P_{\Theta} - 1,7047 \cdot P_{ZrF_4}^n,$$

$$P_{KCl}^n = k_2 \cdot W^n + \frac{(C_{Cl}^{зад} - C_{Cl}^{рас})}{0,4755 \cdot 100} \cdot P_{\Theta},$$

$$P_{NaCl}^n = k_3 \cdot W^n + \frac{(C_{Na}^{зад} - C_{Na}^{рас})}{0,39327 \cdot 100} \cdot P_{\Theta},$$

25 где $P_{K_2ZrF_6}^n$, P_{KCl}^n , P_{NaCl}^n - расчетные массы загрузки солей K_2ZrF_6 , KCl , $NaCl$, кг;

$P_{ZrF_4}^n$ - масса загружаемого ZrF_4 , кг;

30 k_1, k_2, k_3 , - эмпирические коэффициенты: $k_1=1-3$; $k_2=0,5-2,5$; $k_3=0,05-0,3$;

W^n - количество электричества, кАч;

$C_i^{зад}$ - заданные значения концентраций Zr , Cl и Na в электролите, мас.%;

P_{Θ} - масса жидкой фазы электролита, кг;

35 $C_i^{рас}$ - текущие значения концентраций Zr , Cl и Na в электролите, мас.%, рассчитывают по формулам:

$$C_{Zr}^{рас} = \frac{C_{Zr}^{фак} \cdot P_{\Theta} + 0,32 \cdot (P_{K_2ZrF_6}^{n-1} - k_1 \cdot W^{n-1}) + 0,5455 \cdot P_{ZrF_4}^{n-1} - 0,5 \cdot P_{C\Theta} \cdot C_{Zr}^{фак}}{P_{\Theta} + 0,5 \cdot P_{C\Theta}},$$

$$40 C_{Cl}^{рас} = \frac{C_{Cl}^{фак} \cdot P_{\Theta} + 0,4755 \cdot (P_{KCl}^{n-1} - k_2 \cdot W^{n-1}) + 0,6067 \cdot P_{NaCl}^{n-1} - 0,5 \cdot P_{C\Theta} \cdot C_{Cl}^{фак}}{P_{\Theta} + 0,5 \cdot P_{C\Theta}},$$

$$C_{Na}^{рас} = \frac{C_{Na}^{фак} \cdot P_{\Theta} + 0,39327 \cdot (P_{NaCl}^{n-1} - k_3 \cdot W^{n-1}) - 0,5 \cdot P_{C\Theta} \cdot C_{Na}^{фак}}{P_{\Theta} + 0,5 \cdot P_{C\Theta}},$$

45 где $C_i^{фак}$ - значения концентраций Zr , Cl , Na и Mg в электролите по химическому анализу, мас.%;

50 $P_{K_2ZrF_6}^{n-1}$, P_{KCl}^{n-1} , P_{NaCl}^{n-1} , $P_{ZrF_4}^{n-1}$ - фактические массы фторцирконата калия, хлорида калия, хлорида натрия, хлорида магния и тетрафторида циркония, отдозированных в расплав после взятия пробы электролита на его состав, кг;

W^{n-1} - фактическое количество электричества, потраченное после взятия пробы электролита для определения его состава, кАч;

$P_{\text{сэ}}$ - масса слитого электролита, кг.

3. Способ получения циркония электролизом расплавленного электролита с использованием в качестве исходных солей фторцирконата калия, хлорида калия, хлорида натрия, хлорида магния и тетрафторида циркония, включающий контроль количества электричества, контроль температуры электролита, поддержание состава электролита путем взятия проб электролита для определения его состава по концентрациям циркония и хлора, определения расчетной массы загрузки фторцирконата калия и хлорида калия и загрузки их в электролизер, при этом определение расчетной массы загрузки фторцирконата калия, хлорида калия, хлорида натрия и хлорида магния ведут по формулам:

$$P_{\text{K}_2\text{ZrF}_6}^n = k_1 \cdot W^n + \frac{(C_{\text{Zr}}^{\text{зад}} - C_{\text{Zr}}^{\text{рас}})}{0,32 \cdot 100} \cdot P_{\text{э}} - 1,7047 \cdot P_{\text{ZrF}_4} \quad ,$$

$$P_{\text{KCl}}^n = k_2 \cdot W^n + \frac{(C_{\text{Cl}}^{\text{зад}} - C_{\text{Cl}}^{\text{рас}})}{0,4755 \cdot 100} \cdot P_{\text{э}} \quad ,$$

$$P_{\text{NaCl}}^n = k_3 \cdot W^n + \frac{(C_{\text{Na}}^{\text{зад}} - C_{\text{Na}}^{\text{рас}})}{0,39327 \cdot 100} \cdot P_{\text{э}} \quad ,$$

$$P_{\text{MgCl}_2}^n = k_4 \cdot W^n + \frac{(C_{\text{Mg}}^{\text{зад}} - C_{\text{Mg}}^{\text{рас}})}{0,2552 \cdot 100} \cdot P_{\text{э}} \quad ,$$

где $P_{\text{K}_2\text{ZrF}_6}^n$, P_{KCl}^n , P_{NaCl}^n , $P_{\text{MgCl}_2}^n$ - расчетные массы загрузки солей K_2ZrF_6 , KCl,

NaCl, MgCl_2 , кг;

$P_{\text{ZrF}_4}^n$ - масса загружаемого ZrF_4 , кг;

k_1, k_2, k_3, k_4 - эмпирические коэффициенты: $k_1=1-3$; $k_2=0,5-2,5$; $k_3=0,05-0,3$; $k_4=0,01-0,1$;

W^n - количество электричества, кАч;

$C_i^{\text{зад}}$ - заданные значения концентраций Zr, Cl, Na, Mg в электролите, мас.%;

$P_{\text{э}}$ - масса жидкой фазы электролита, кг;

$C_i^{\text{рас}}$ - текущие значения концентраций Zr, Cl, Na и Mg в электролите, мас.%,

рассчитывают по формулам:

$$C_{\text{Zr}}^{\text{рас}} = \frac{C_{\text{Zr}}^{\text{фак}} \cdot P_{\text{э}} + 0,32 \cdot (P_{\text{K}_2\text{ZrF}_6}^{n-1} - k_1 \cdot W^{n-1}) + 0,5455 \cdot P_{\text{ZrF}_4}^{n-1} - 0,5 \cdot P_{\text{сэ}} \cdot C_{\text{Zr}}^{\text{фак}}}{P_{\text{э}} + 0,5 \cdot P_{\text{сэ}}} \quad ,$$

$$C_{\text{Cl}}^{\text{рас}} = \frac{C_{\text{Cl}}^{\text{фак}} \cdot P_{\text{э}} + 0,4755 \cdot (P_{\text{KCl}}^{n-1} - k_2 \cdot W^{n-1}) + 0,6067 \cdot P_{\text{NaCl}}^{n-1} - 0,7447 \cdot P_{\text{MgCl}_2}^{n-1} - 0,5 \cdot P_{\text{сэ}} \cdot C_{\text{Cl}}^{\text{фак}}}{P_{\text{э}} + 0,5 \cdot P_{\text{сэ}}} \quad ,$$

$$C_{\text{Na}}^{\text{рас}} = \frac{C_{\text{Na}}^{\text{фак}} \cdot P_{\text{э}} + 0,39327 \cdot (P_{\text{NaCl}}^{n-1} - k_3 \cdot W^{n-1}) - 0,5 \cdot P_{\text{сэ}} \cdot C_{\text{Na}}^{\text{фак}}}{P_{\text{э}} + 0,5 \cdot P_{\text{сэ}}} \quad ,$$

$$C_{\text{Mg}}^{\text{рас}} = \frac{C_{\text{Mg}}^{\text{фак}} \cdot P_{\text{э}} + 0,2552 \cdot (P_{\text{MgCl}_2}^{n-1} - k_4 \cdot W^{n-1}) - 0,5 \cdot P_{\text{сэ}} \cdot C_{\text{Mg}}^{\text{фак}}}{P_{\text{э}} + 0,5 \cdot P_{\text{сэ}}} \quad ,$$

где $C_i^{\text{фак}}$ - значения концентраций Zr, Cl, Na и Mg в электролите по химическому анализу, мас.%;

$P_{\text{K}_2\text{ZrF}_6}^{n-1}$, P_{KCl}^{n-1} , P_{NaCl}^{n-1} , $P_{\text{MgCl}_2}^{n-1}$, $P_{\text{ZrF}_4}^{n-1}$ - фактические массы фторцирконата калия,

хлорида калия, хлорида натрия, хлорида магния и тетрафторида циркония, отдозированных в расплав после взятия пробы электролита на его состав, кг;

W^{n-1} - фактическое количество электричества, потраченное после взятия пробы электролита для определения его состава, кАч;

$P_{сэ}$ - масса слитого электролита, кг.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50