

УДК 544.353:546.121:54-31

Л.В.Грицай, А.О.Омельчук

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ В РОЗПЛАВАХ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ТА ХЛОРИДУ КАЛЬЦІЮ

Розроблено метод прямого електрохімічного відновлення діоксиду цирконію в оксидно-хлоридних розплавах на рідкому галієвому катоді. Знайдено оптимальні умови електролізу, що забезпечують отримання дрібнодисперсного порошку цирконію чистотою не менше за 99.9 %. Ступінь вилучення цирконію із діоксиду вища у хлоридно-оксидних розплавах, які містять катіони натрію та мають меншу кислотну силу.

*ВСТУП.* На сьогодні найбільш поширеним комерційним методом отримання цирконію є металотермічне відновлення його галогенідних сполук — процес Кролла [1, 2]. До недоліків даного процесу слід віднести його багатостадійність, високу питому матеріало- та енергоємність. Як правило, галогенування та відновлення реалізують у температурному інтервалі 1073—1273 К. Відновлення потребує використання вакуумної техніки та недешевих відновників (магнію, кальцію), супроводжується накопиченням відходів (хлориду магнію або флуориду кальцію), що потребують подальшої утилізації.

Недоліками іншого процесу [3], в основу якого покладено електроліз розплавленої хлоридно-фторидної суміші фторидів цирконію та лужних металів, є відносно невисокий вихід за струмом (не вищий за 62 %), і ступінь вилучення цирконію, а також відокремлення катодного осаду від розплаву та високі питомі витрати електроенергії (до 30 кВт·год на кг цирконію).

Запропонований метод електрохімічного відновлення діоксиду цирконію в оксидно-хлоридних розплавах [4] дозволяє певною мірою уникнути зазначених вище недоліків, але створює низку нових, зокрема, процедуру підготовки оксидних преформ з метою забезпечення рівномірної катодної поляризації  $ZrO_2$ . Оскільки оксид цирконію має низьку електропровідність, преформи, зокрема, виготовляють пресуванням таблеток з подрібнених оксидів з вуглецем, а в якості катодного струмовідводу використовують сітчасті контейнери з нікелю чи нержавіючої сталі [5]. Таке вирішення проблеми катодної поляризації оксиду, що підлягає відновленню, не забезпечує високий ступінь вилучення металу (в

даному випадку цирконію), оскільки електрохімічні процеси відбуваються переважно на поверхні електродної матриці. Відновлення внутрішніх шарів ускладнюється блокуванням межі поділу фаз  $ZrO_2$ /розплав продуктами відновлення та домогою катіонів кальцію, що приймають безпосередню участь у відновленні оксиду металу.

У даному повідомленні приведені результати досліджень, що дозволяють підвищити ефективність електрохімічного відновлення оксиду цирконію з оксидно-хлоридного розплаву за допомогою використання рідкого катоду.

Мета виконаних досліджень — визначення можливості та умов електрохімічного відновлення діоксиду цирконію на галієвому катоді.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Вольт-амперні вимірювання здійснювали на потенціостаті IPCPro VoltalabRF при швидкості запису 100 мВ/с.

Для досліджень використовували заздалегідь зневоднені реактиви кваліфікації х.ч. та ч.д.а. Хлорид кальцію зневоднювали за методикою, наведеною в роботі [6]. Хлорид калію переплавляли при 1073 К, хлорид літію попередньо сушили в порцеляновій чашці при 623 К, потім переплавляли в корундових тиглях в атмосфері аргону при 973 К. Оксиди кальцію, цирконію сушили при 523 К до постійної маси, після чого прожарювали при температурі 1073 К.

Електроліз проводили в інтервалі температур 873—1123 К, у корундових тиглях циліндричної форми. В кожному досліді в тигель завантажували по 18 г галію та 40 г попередньо зневоднених оксидно-хлоридних електролітичних сумішей наступного складу  $CaO-CaCl_2$  (5 % мол.)  $MCl$ , де  $M - Li, Na$ . Необхідний температурний режим електролізу забезпечували в термостатованих лабо-

раторних печах шахтного типу. Після плавлення оксидно-хлоридної електролітної суміші її вносили в тигель з галієм та наважкою порошку діоксиду цирконію з розмірами часток не більшими за 0.2–0.3 мм (50–60 меш) (рис. 1).

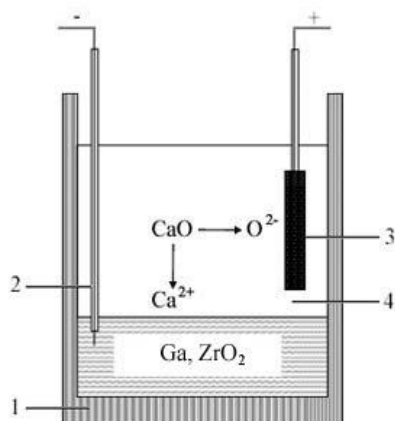


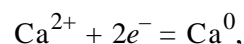
Рис. 1. Схема електролітичної комірки для електрохімічного відновлення цирконію: 1 – корундовий тигель; 2 – мольбденовий струмопідвід, ізолюваний кварцевою трубкою; 3 – графітовий анод; 4 – розплавлений електроліт.

Електроліз проводили за допомогою стабілізованого джерела постійного струму MPS-3010 L-1. У кожному досліді відновлювали 0.7 г діоксиду цирконію та пропускали через комірку 3.8 А·год електрики при заданій на галієвому катоді густині струму. Після електролізу вміст тигля виливали у попередньо висушену та прогріту виливницю з нержавіючої сталі.

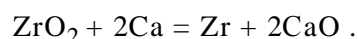
Рентгенофазовий аналіз зразків виконували методом порошків на дифрактометрі ДРОН-ЗУМ з  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням і з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм. Температуру печі контролювали за допомогою платина-платинородієвої термопари.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Пряме електрохімічне відновлення цирконію можливе лише за наявності оксидно-хлоридної композиції визначеного складу, що містить достатню кількість солі металу, здатного відновлювати цирконій із діоксиду. Згідно із запропонованим процесом в якості такого металу використано кальцій [5]. Для електролітичного відновлення застосовували суміші  $\text{CaO}$  (10–20)— $\text{CaCl}_2$  (80–90 % мол.) з  $t_{\text{пл}} = 1023 \text{ K}$  [7] та  $\text{CaCl}_2$  (48.0)— $\text{NaCl}$  (47.0)— $\text{CaO}$  (5.0), що має температуру плавлення  $773 \text{ K}$  [8].

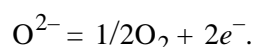
Виконані нами дослідження показали, що для даного процесу може бути рекомендована суміш  $\{\text{CaCl}_2 (42.0)\text{—LiCl} (58.0)\} + \text{CaO}$  (5–11 % мас.) з  $t_{\text{пл}} = 773\text{—}783 \text{ K}$  [9]. Суть процесу полягає в тому, що на катоді з розплавленої хлоридно-оксидної суміші відновлюється кальцій:



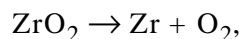
який, у свою чергу, відновлює діоксид цирконію:



Іони кисню, що утворились, розряджаються на аноді:



У загальному вигляді електрохімічні перетворення, що відбуваються, можна представити схемою:



з якої випливає, що компоненти розплаву практично не витрачаються на вилучення цирконію. Відновлення відбувається лише за рахунок електричного струму. На відміну від металотермічного відновлення в даному процесі не відбувається зміна складу реакційного середовища, в електрохімічних процесах одночасно приймають участь як аніони, так і катіони, тому є підстави вважати таке відновлення електрохімічним.

Нами запропоновано відновлення здійснювати на рідкому галієвому катоді.

Галій відноситься до низькоплавких металів, має температуру плавлення ( $303 \text{ K}$ ) та високу температуру кипіння ( $2480 \text{ K}$ ) [10]. В інтервалі температур, при яких відбувається електроліз ( $873\text{—}1123 \text{ K}$ ), він не випаровується, не взаємодіє ні з зазначеними вище хлоридно-оксидними розплавами на основі сполук кальцію, ні з цирконієм. Завдяки високій адгезії до широкого класу сполук та матеріалів, а також електропровідності, галій у рідкому стані забезпечує надійний контакт з дисперсним порошком діоксиду цирконію, що підлягає відновленню та створює сприятливі умови його електрохімічного відновлення. Загальновідомо, що завдяки сплавоутворенню розряд іонів металів на рідких (розплавлених) катодах відбувається при значно менших потенціалах (на  $500\text{—}1000 \text{ мВ}$  у залежності від природи сплавоутворення та взаємодії між металом, що виділяється, та катодом) [11]. Дана обставина забезпечує суттєве зменшення питомих витрат електроенергії на відновлення.

Як показали дослідження, деполаризація розряду іонів кальцію на галієвому електроді по відношенню до молібденового за одних і тих же умов складає 380 мВ (рис. 2).

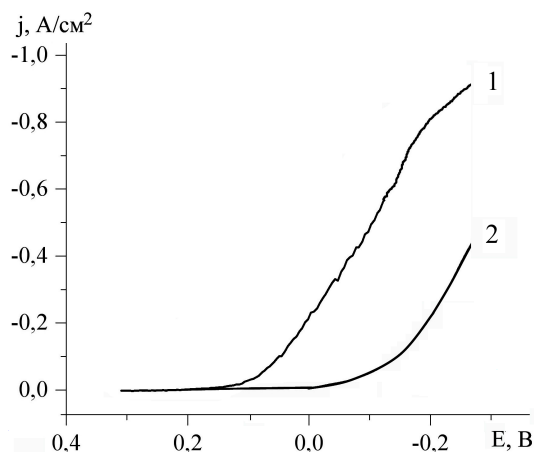
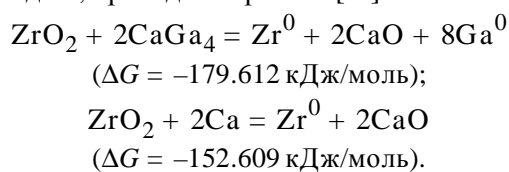


Рис. 2. Вольтамперограми, отримані на галієвому (1) ( $U_{\text{поч}} = 439$  мВ) та молібденовому (2) ( $U_{\text{поч}} = 235$  мВ) катодах у розплаві  $\text{CaCl}_2\text{—NaCl—}(5\% \text{ мол.})\text{CaO}$ ,  $v = 100$  мВ/с.

При електролізі на рідких галієвих катодах з хлоридно-оксидного розплаву спочатку виділяється кальцій, який розчиняється у галії, утворюючи з ним стійкі інтерметалідні сполуки  $4\text{Ga}^0 + \text{Ca}^0 = \text{CaGa}_4$  ( $\Delta G = -5.393$  кДж/моль). Термодинамічні розрахунки показали, що відновлення інтерметалідом  $\text{CaGa}_4$  більш імовірне, ніж кальцієм. Для розрахунку  $\Delta G_{\text{CaGa}_4}$  використані дані, приведені в роботі [12].



Відновлення в рідкій фазі галієвого катоду дозволяє уникнути диспергування кальцію в хлоридно-оксидний розплав, збільшити тривалість контакту з  $\text{ZrO}_2$ . При відновленні кальцій переходить в оксид і повертається в розплавлений електроліт, а вільний цирконій у вигляді вискодисперсного порошку накопичується в об'ємі галієвого катоду (завдяки більшій питомій масі). Вільний цирконій не розчиняється у розплавленому галії.

Надлишок кисню, еквівалентний зв'язаному з цирконієм, переходить в розплавлений елек-

троліт і виділяється в газоподібному стані на аноді. Завдяки цьому на поверхні галієвого катоду не накопичуються продукти відновлення, не відбувається його блокування. Тому на розклад діоксиду цирконію витрачається лише електрична енергія. Склад хлоридно-оксидного розплаву практично не змінюється. Відновленню піддають не пресований діоксид цирконію, а вискодисперсний порошок. Завдяки цьому збільшується площа контакту його з відновником (інтерметалідом  $\text{CaGa}_4$ ). Відповідно зростає ступінь відновлення вихідного діоксиду цирконію. Відновлений цирконій не блокує поверхню діоксиду. Цьому сприяє вимушений тангенціальний рух поверхні катода при поляризації постійним струмом (ефект Марангоні) [13]. Завдяки великій різниці температур кристалізації розплаву-електроліту (понад 823—873 К) та галієвого катода (303 К), а також різниці питомих ваг розплаву-електроліту (<3.0), галію (5.91) та цирконію (6.5 г/см<sup>3</sup>) цирконій, що відновився, легко відокремлюється від оксидно-хлоридної суміші та галієвого катоду. Діоксид цирконію значно легший (5.68 г/см<sup>3</sup>) за галій та цирконій, тому при розділенні продуктів електролізу не потрапляв у відновлений цирконій. Отриманий цирконієвий порошок (середній розмір 0.01—0.03 мм) за результатами хімічного аналізу містив не менше 99.9 % мас. цирконію, галій у відновленому цирконії не виявлений. Показники отримання цирконію електролітичним відновленням діоксиду

**Показники електролітичного вилучення цирконію із діоксиду в оксидно-хлоридних розплавах**

Електроліт	Z	j, А/см <sup>2</sup>	T, К	α, %
CaCl <sub>2</sub> (48.0)— NaCl(47.0)—CaO(5.0)	2.04	0.2	873	15.0
		0.3	873	75.6
		0.6	1123	76.5
		1.2	973	77.0
{CaCl <sub>2</sub> (42.0)— LiCl(58.0)}(95.0)— CaO(5.0)	2.24	0.5	1123	76.0
		0.6	823	35.0
		0.7	873	65.0
		0.8	873	66.0
		0.9	973	66.0
		1.0	1023	66.0

Примітки. Z – Кислотна сила розплаву; j – густина струму; α – ступінь вилучення цирконію.

цирконію в розплавлених хлоридно-оксидних сумішах на основі сполук кальцію та натрію приведені в таблиці та на рис. 3.

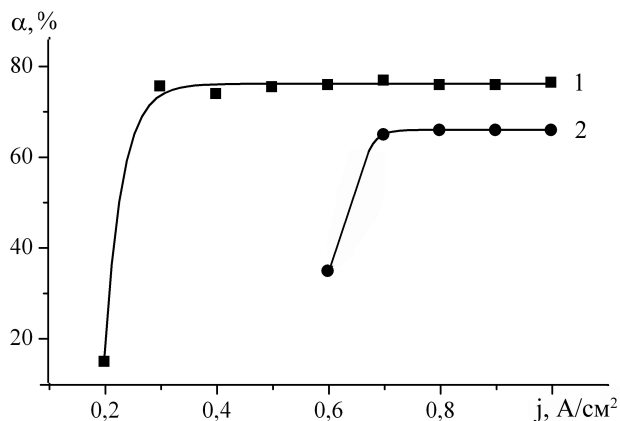


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення цирконію ( $\alpha$ ) від густини струму ( $j$ ) для розплавлених електролітів: 1 –  $\text{CaCl}_2\text{—NaCl—CaO}$ ; 2 –  $\text{CaCl}_2\text{—LiCl—CaO}$  при температурі 923 К.

Ступінь вилучення цирконію з розплаву, що містить хлорид літію, нижчий порівняно з розплавом на основі хлориду натрію. Це зумовлено тим, що кислотна сила  $Z = p - 7.7\chi + 8$  [14] розплаву, що містить катіони літію, вища, ніж розплаву з катіонами натрію і він міцніше зв'язує аніони кисню, які приймають участь в електродних процесах. На користь цього свідчать також залежність ступеня відновлення діоксиду цирконію від густини струму (рис. 3). Відновлення цирконію з розплавів, що містять літій, розпочинається при більш високих густинах струму.

**ВИСНОВКИ.** Запропоновано електрохімічне відновлення діоксиду цирконію здійснювати на рідкому галієвому катоді. Використання галієвого електрода забезпечує більш високу ефективність розкладу діоксиду цирконію у порівнянні з відомими електрохімічними процесами вилучення тугоплавких металів із хлоридно-оксидних розплавів. Продуктом відновлення є дрібнодисперсний порошок цирконію чистотою 99.9 %, ступінь вилучення залежить від кислотної сили розплаву і тим вища, чим менша остання.

**РЕЗЮМЕ.** Разработан метод прямого электрохимического восстановления диоксида циркония в оксидно-хлоридных расплавах на жидком галлиевом катоде. Найденны оптимальные условия электролиза, обеспечивающие получение мелкодисперсного порошка циркония чистотой не менее 99.9 %. Степень извлечения циркония из диоксида выше в хлоридно-оксидных расплавах, содержащих катионы натрия, которые имеют меньшую кислотную силу.

**SUMMARY.** A method for the direct electrochemical reduction of zirconium dioxide in oxide-chloride melts on liquid gallium cathode has been developed. The optimal conditions of electrolysis have been found, which ensure obtaining fine zirconium powder of not under 99.9 % purity. The degree of extraction of zirconium from zirconia is higher in oxide-chloride melts containing sodium cations, which have a lower acid strength.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Kroll W.J. // Z. Anorg. Chem. -1937. -**B.234**. -S. 42—50.
2. Adamson R.B. Zirconium production and technology: the Kroll Medal papers 1975–2010. -Michigan: ASTM International; 2010.
3. Пат. РФ2257426, МПК7 C25C 3/26, C22B 34/14. -Опубл. 27.07.2005.
4. UK Pat. WO 9964638, PCT/GB 99/01781. -Publ. 05.06.1998.
5. Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W. // Nature. -2000. -**407**. -P. 361—364.
6. Родякин В.В. Кальций, его соединения и сплавы. -М.: Металлургия, 1967.
7. Ермаков Д.С., Журавлев В.И., Волкович А.В. // Расплавы. -2000. -№ 2. -С. 35—40.
8. Freidina E.B., Fray D.J. // Thermochim. Acta. -2000. -**354**. -P. 59—62.
9. Грицай Л.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О. // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: Матеріали III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів. -Луцьк: РВВ Луцького НТУ, 2014. -С. 37—38.
10. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. -М.: Металлургия, 1973.
11. Морачевский А.Г., Аваллиани А.Ш., Миндин В.Ю. Жидкие катоды. -Тбилиси: Изд-во Мицниереба, 1978.
12. Prabhakara Reddy B., Baby R., Nagarajan K., Vasudeva Rao P.R. // Metallurgical and Materials Transactions B. -1999. -**30B**. -P. 459—464.
13. Cramer A., Landgraf S., Beyer E., Gerbeth G. // Exp. Fluids. -2011. -**50**. -P. 479—490.
14. Zhang Y. // Inorg. Chem. -1982. -**21**. -P. 3889—3893.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 28.11.2014