

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.01.063>

УДК 544.653.3+661.883.1:546.831

А.О. Омельчук, Л.В. Грищай

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

E-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

Електрохімічне відновлення діоксиду цирконію в хлоридно-оксидних розплавах

Представлено членом-кореспондентом НАН України А.О. Омельчуком

Показано, що електрохімічним відновленням діоксиду цирконію в розплавлених електролітних сумішах на основі сполук кальцію та магнію на рідкому галієвому катоді можна отримувати дрібнодисперсний цирконієвий порошок високої чистоти. Ступінь відновлення залежить від катіонного складу електролітної суміші. Найкращі показники забезпечує розплав на основі сполук кальцію та хлориду натрію.

Ключові слова: електрохімічне відновлення, діоксид цирконію, розплавлені електроліти, дрібнодисперсний цирконієвий порошок.

Цирконій та сплави на його основі завдяки унікальним фізико-хімічними властивостями широко використовують у різних областях сучасної науки і техніки. Основними споживачами цирконію є атомна енергетика, хімічна промисловість, металургія і медицина [1, 2]. Одним з найпоширеніших промислових методів отримання цирконію є процес Кролла [2], згідно з яким діоксид цирконію перетворюють за допомогою хлору та коксу в температурному інтервалі 900–1000 °С у тетрахлорид цирконію, а потім відновлюють магнієм до цирконію. Іншим поширеним методом промислового отримання цирконію є електроліз розплавлених сумішей, що містять хлоридні або фторидні сполуки цирконію [3]. Під дією електричного струму ці сполуки відновлюються на катоді до цирконію. На аноді залежно від умов електролізу виділяються або галогени, або галогенвуглецеві сполуки. Перспективним методом отримання цирконію може бути FFC Cambridge process [4–6], згідно з яким діоксид цирконію електрохімічно відновлюють у розплавленій суміші хлориду та оксиду кальцію. При цьому на катоді отримують цирконій, а зв'язані з ним іони кисню розряджаються на аноді. Оксид кальцію, що входить до складу розплавленого електроліту, забезпечує доставку до анода і розряд на ньому іонів кисню, які входять до складу діоксиду цирконію. Відмічено, що для забезпечення високого ступеня відновлення діоксиду цирконію необхідна його попередня підготовка. Для цього діоксид цирконію запресовують з похідними полівінілового спирту чи поліетиленгліколю [5] або з целюлозою, розчиненою в суміші етанолу та діетилового ефіру [6], а потім обпалюють при високих температурах.

© А.О. Омельчук, Л.В. Грищай, 2019

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2019. № 1

63

У даному повідомленні наведено результати досліджень [7], які показують, що діоксид цирконію можна відновлювати до цирконію електролізом у розплавах, минаючи стадії його попередньої підготовки, якщо відновлення здійснювати на рідкому галієвому катоді. Досліджено вплив умов електролізу та складу розплаву на ступінь вилучення цирконію із діоксиду.

Експериментальна частина. Для електрохімічного відновлення використовували діоксид цирконію кваліфікації “чда” моноклінної модифікації з розміром частинок не більшим за 30 мкм. Даний реактив містив не менше 99,5 % (мас.) $ZrO_2 + HfO_2$, а також домішки: $TiO_2 < 0,01$; $SiO_2 < 0,03$; $Fe_2O_3 < 0,01$. Електрохімічне відновлення діоксиду цирконію досліджували в сумішах такого складу, % (мас.): $CaO(5,0) - CaCl_2(39,9) - LiCl(55,1)$ ($t_{пл} = 495$ °C [8]); $CaO(5,0) - CaCl_2(23,2) - KCl(71,8)$ ($t_{пл} = 695$ °C [8]); $CaO(5,0) - CaCl_2(48,0) - NaCl(47,0)$ ($t_{пл} = 500$ °C [9]) та $MgCl_2(41,5) - NaCl(58,5)$ ($t_{пл} = 459$ °C); $LiCl(71,3) - MgCl_2(28,7)$ ($t_{пл} = 571$ °C); $MgCl_2(30,2) - KCl(69,8)$ ($t_{пл} = 423$ °C [10]). Для їх приготування використовували ретельно зневоднені реактиви кваліфікації “хч” або “чда”. За катод використовували галій марки Гл-1 (чистота 99,9 %), анод виготовляли з малопористого графіту МПГ-7. Електроліз здійснювали в корундовому тиглі за допомогою стабілізованого джерела постійного струму MPS-3010L-1 (MATRIX Technology INC, Китай. 30 В, 10 А). Струм до галієвого катода підводили за допомогою зачохленого корундовою трубкою молібденового дроту. В кожному досліді в комірку завантажували одну й ту ж кількість попередньо приготованих і переплавлених електролітних сумішей, галію, діоксиду цирконію та пропускали однакову кількість електрики, що значно перевищувала необхідну для відновлення завантаженої кількості діоксиду цирконію. Після електролізу тигель витягували з печі і виливали його вміст у ретельно висушену виливницю з нержавіючої сталі. Завдяки великій різниці температур кристалізації розплавленого електроліту (понад 500 °C) та галієвого катода (~ 30 °C), а також різниці питомих мас складових електрохімічної комірки ($d_{розпл} < 3,0$; $d_{ZrO_2} = 5,68$; $d_{Ga\ розпл} = 6,1$; $d_{Zr} = 6,51$ г/см³) виділений під час електролізу дрібнодисперсний порошок цирконію легко відокремлювався від оксидно-хлоридного розплаву та галію. Частка діоксиду цирконію, що не відновилася, завдяки меншій питомій масі видалялася з поверхні галієвого катода разом з електролітом під час його кристалізації. Отриманий порошок цирконію промивали 0,1 н розчином HCl і дистильованою водою, потім сушили на повітрі при 50–60 °C до постійної маси та визначали вміст у ньому цирконію. За відношенням маси отриманого цирконію (m_R) до маси завантаженого на катод (m_O) визначали ступінь відновлення діоксиду цирконію $D_R = m_R/m_O$. Отриманий порошок зважували і визначали в ньому вміст цирконію ваговим методом [1].

Вольтамперометричні дослідження виконували за допомогою потенціостата ІРС Pro FM, VOLTA. Вольтамперограми реєстрували відносно неполяризованого платинового електрода. Рідкий галій для вольтамперометричних вимірювань поміщали в J-подібну кварцову трубку з внутрішнім діаметром 4,0 мм, оснащену молібденовим струмовідводом. Продукти електрохімічного відновлення діоксиду цирконію досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням ($\lambda = 0,15418$ нм), а також за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSM-6700, Японія. Питому поверхню отриманих порошоків, питомих об’єм мікропор і їх середній радіус визначали на приладі Autosorb-6B Quantachrome Instruments, Japan G.K.

Результати та їх обговорення. Загальновідомо, що на катоді в першу чергу відновлюються сполуки з найменшою напругою розкладу ΔE_i , яку можна оцінити за величиною енергії Гіббса їх утворення ΔG_i за рівнянням $\Delta E_i = -\Delta G_i/nF$. Аналіз термодинамічних даних [11] показав, що найменшу напругу розкладу серед використаних для електрохімічного відновлення сполук має діоксид цирконію, причому в дослідженому інтервалі температур 450–850 °С послідовність зростання напруг розкладу не змінюється. При 727 °С вони мають такі значення:

Сполука	ZrO ₂	MgCl ₂	CaO	CaCl ₂	NaCl	LiCl	KCl
Напруга розкладу, В	2,4	2,5	2,8	3,3	3,3	3,4	3,5

Висока термодинамічна ймовірність прямого електрохімічного відновлення діоксиду цирконію $ZrO_2 + 4e^- \rightarrow Zr + 2O^{2-}$ обмежена тим, що за умов електролізу він знаходиться у твердому стані, погано проводить електричний струм, не забезпечує належних умов відведення продуктів відновлення (Zr, іони O^{2-}) від межі розділу фаз: електрод/ ZrO₂.

На відміну від відомого процесу (FFC Cambridge process) [4–6] електрохімічне відновлення діоксиду цирконію запропоновано [7] здійснювати на рідкому галієвому катоді, минаючи стадію попередньої підготовки, що включає гранулювання та спікання. Галій має дуже низьку температуру плавлення (29,8 °С) та дуже високу температуру кипіння (2204 °С), схильний до переохолодження. В інтервалі температур 600–900 °С, при яких відбувається електрохімічне відновлення діоксиду цирконію, він не випаровується, не взаємодіє ні з компонентами оксидно-хлоридного розплаву, ні з діоксидом цирконію, ні з цирконієм. Рідкий галієвий катод забезпечує не тільки надійний контакт з діоксидом цирконію, але і сприятливі умови для його відновлення. Площа контакту галієвого катода з дрібнодисперсним оксидним порошком набагато більша за площу контакту гранульованого та спеченого діоксиду цирконію з твердим струмовідводом. Це забезпечує його більш рівномірну катодну поляризацію. За рахунок меншої питомої маси діоксид цирконію знаходиться на поверхні галієвого катода, конвективний рух якої (ефект Марангоні) забезпечує більш інтенсивний масообмін на межі розділу фаз і видалення продуктів відновлення із зони електродної реакції. Продукти електролізу за таких умов не блокують ні поверхню діоксиду цирконію, ні поверхню катода. Цирконій, який утворюється в процесі відновлення, завдяки більшій питомій масі осідає на дно електролізера, знаходиться під шаром галію, що захищає його від взаємодії з компонентами розплавленого електроліту. Крім того, на рідких катодах напруга розкладу сполук, які входять до складу електролітної суміші, значно менша, ніж на твердих індиферентних катодах, і залежить як від їх складу, так і від характеру взаємодії в металічній фазі [12]. За таких умов зменшується напруга розкладу сполук, що беруть участь в електродних процесах, а значить, і питомих витрат енергії. Результати вольтамперометричних досліджень (рис. 1) підтверджують цей висновок.

Напругу розкладу, близьку до напруги розкладу діоксиду цирконію, мають хлорид магнію та оксид кальцію. Тому в процесі електролізу на галієвому катоді з електролітних сумішей відповідного складу сумісно з відновленням діоксиду цирконію відновлюватимуться залежно від складу електролітної суміші сполуки магнію або кальцію. Ці метали, як відмічено вище, використовують для металотермічного отримання цирконію [2]. При високих значеннях густини струму на галієвому катоді будуть відновлюватись і катіони лужних ме-

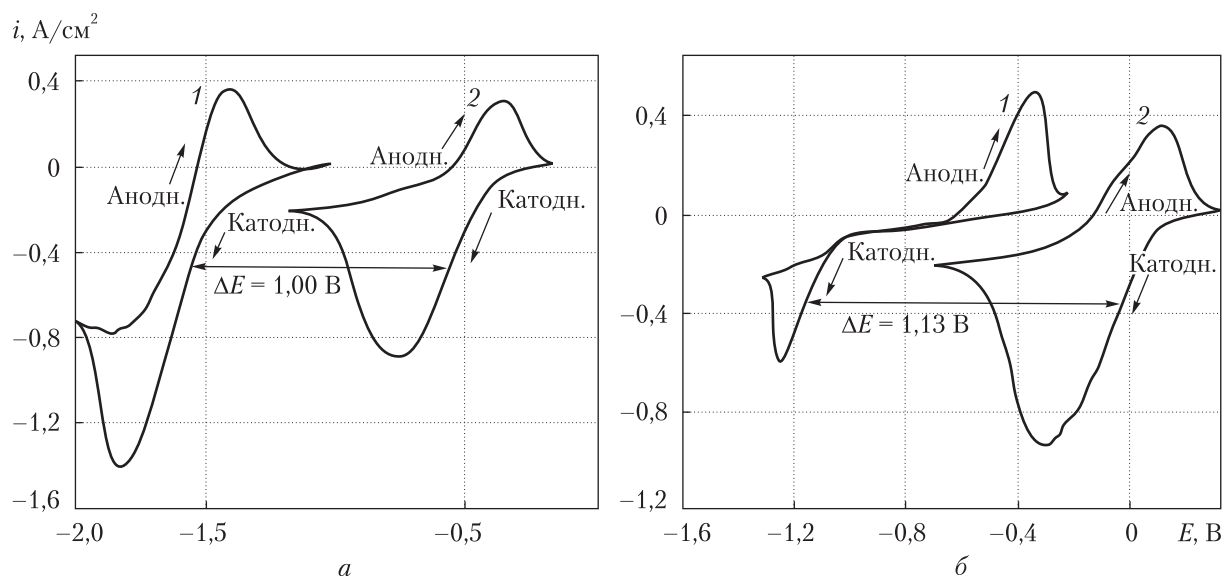


Рис. 1. Вольтамперограми молібденового (1) та галієвого (2) електродів у розплавах складу, % (мол.): а – CaO(5,0)–CaCl₂(39,9)–LiCl(55,1); б – CaO(5,0)–CaCl₂(48,0)–NaCl(47,0) при 650 °С. Швидкість розгортки потенціалу 100 мВ/с

Таблиця 1. Характеристики зразків цирконієвого порошку, отриманих з розплаву CaCl₂–NaCl–CaO

Умови електролізу	$i = 0,6 \text{ A/cm}^2$, $t = 650 \text{ }^\circ\text{C}$	$i = 0,8 \text{ A/cm}^2$, $t = 650 \text{ }^\circ\text{C}$
Питома поверхня (БЕТ), м ² /г	20,84	16,02
Питомий об'єм мікропор, см ³ /г	$4,65 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$
Середній радіус мікропор, Å	44,6	42,7

талів, що входять до складу електролітних сумішей. Оскільки як лужноземельні, так і лужні метали мають більш негативні значення електродного потенціалу порівняно з цирконієм [11, 12], вони також братимуть участь у відновленні діоксиду цирконію $\text{ZrO}_2 + 4/nM \rightarrow 2M_{2/n}\text{O} + \text{Zr}$, де M – лужноземельний або

лужний метал, n – ступінь окиснення. Таким чином, відновлення діоксиду цирконію за даних умов електролізу є наслідком низки електрохімічних та хімічних перетворень на межі розділу фаз галієвий катод/розплавлений електроліт і повинен залежати від катіонного складу електролітної суміші. Виявлено, що в розплаві складу, % (мол.): CaO(5,0)–CaCl₂(48,0)–NaCl(47,0) різниця між потенціалами катодних процесів на молібденовому та галієвому катоді більша, ніж у розплаві CaO(5,0)–CaCl₂(39,9)–LiCl(55,1). Це може свідчити на користь того, що активність (концентрація) металу, який накопичується в процесі електролізу в галієвому катоді, вища у першій електролітній суміші, відповідно, слід очікувати більш високий ступінь відновлення діоксиду цирконію. Отримані результати підтверджують цей висновок (рис. 2). У кожному досліді в електролітах різного катіонного складу на катоді отримували дрібнодисперсний порошок чорного кольору з середнім розміром частинок 1–3 мкм, який за результатами хімічного аналізу [1] містив не менше 99,9 % цирконію. За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 3) в продуктах відновлення сполуки цирконію з киснем також не виявлені. Зі збільшенням густини струму величина питомої поверхні порошку, питомий об'єм мікропор та їх середній радіус зменшуються (табл.1).

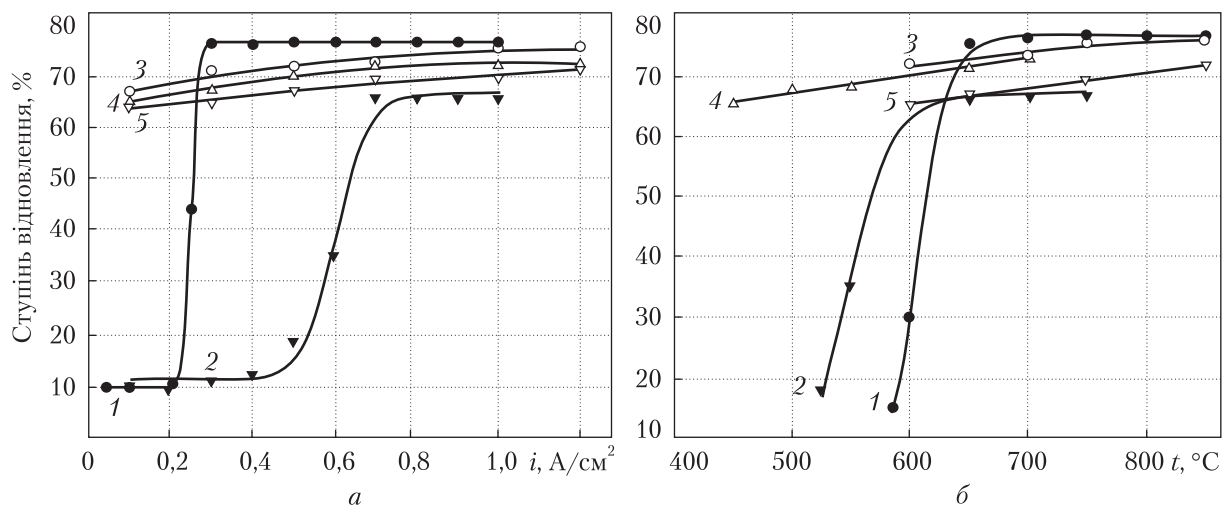
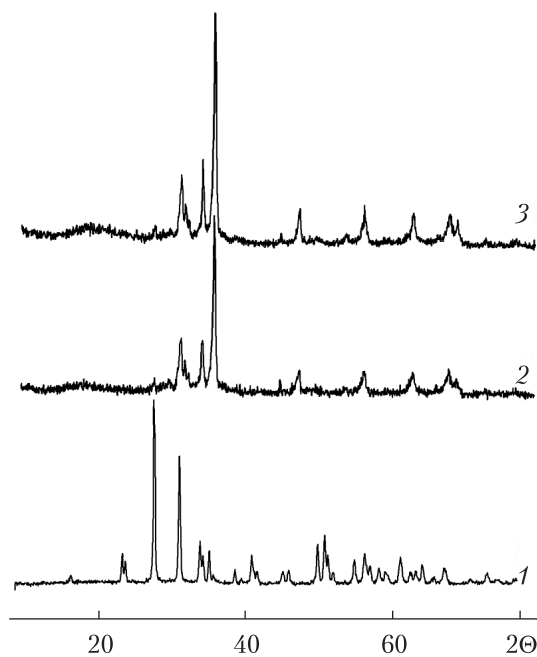


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення цирконію в процесі електрохімічного відновлення діоксиду цирконію в розплавах $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ (1), $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{LiCl}$ (2), $\text{MgCl}_2-\text{NaCl}$ (3), MgCl_2-KCl (4), $\text{MgCl}_2-\text{LiCl}$ (5) від густини струму (а) при $t = 700^\circ\text{C}$ та від температури (б) при $i = 0,8 \text{ A/cm}^2$, $Q = 3,8 \text{ A} \cdot \text{год}$

Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми вихідного діоксиду цирконію (1) та зразків цирконію, отриманих у процесі електрохімічного відновлення в розплавах $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{LiCl}$ (2) і $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ (3). $i = 0,8 \text{ A/cm}^2$, $t = 700^\circ\text{C}$



Галієвий катод у кожному досліді протягом електролізу залишався в рідкому стані. Після закінчення електролізу в ньому містилося не більше 2,0 % (мас.) лужноземельного (Ca, Mg) металу.

Незважаючи на те, що в кожному досліді через комірку було пропущено значно більшу кількість електрики (в 5–6 разів), ніж та, що за розрахунками потрібна для повного відновлення завантаженого на катод діоксиду цирконію, ступінь його відновлення не перевищував 77,0 % у розплаві, що містив хлорид натрію, а в розплаві з хлоридом літію – 66,1 % (див. рис. 2) при виході за струмом 12,3 та 10,6 % відповідно.

Причиною цього можуть бути втрати діоксиду цирконію, обумовлені його розчинністю S в розплавах, які використовували для електролізу. Зокрема, в розплаві $\text{CaO}(5,0)-\text{CaCl}_2(48,0)-\text{NaCl}(47,0)$ в інтервалі температур електролізу вона задовільно описується рівнянням $\ln S = 11,3 - 11190/T$. У розплаві $\text{CaO}(5,0)-\text{CaCl}_2(39,9)-\text{LiCl}(55,1 \text{ (мол.)})$ ця залежність набуває вигляду $\ln S = 29,9 - 31460/T$ [8].

У розплавах різного катіонного сплаву залежності ступеня відновлення від густини струму та температури мають різний характер (див. рис. 2). Це може бути наслідком взаємо-

дій, що відбуваються під час електролізу між компонентами як розплавленої електролітної суміші, так і катодного сплаву.

Оксид кальцію, на відміну від оксиду магнію, утворює з діоксидом цирконію цирконат кальцію CaZrO_3 , напруга розкладу якого при 727°C (3,8 В [11]) більша за напругу розкладу діоксиду цирконію (2,4 В). Відповідно й більш високий ступінь відновлення сполук цирконію з киснем з розплавах, що містять оксид кальцію, досягається, коли густина струму вища. У розплавах на основі сполук кальцію інтенсивне відновлення діоксиду цирконію відбувається також при вищих температурах, ніж у розплавах на основі хлориду магнію (див. рис. 2, б). Це може бути пов'язано з тим, що сплави галію з кальцієм мають набагато вищу температуру плавлення порівняно зі сплавами галію з магнієм з однаковим вмістом лужноземельного металу [10].

До умов, необхідних для ефективного електрохімічного відновлення діоксиду цирконію, належать такі, що забезпечують відведення аніонів кисню від межі розділу фаз катод/електроліт, транспорт через шар електроліту та розряд на аноді. Найсприятливіші умови для цього забезпечують електролітні суміші на основі хлориду кальцію, бо ця сполука дуже добре розчинює власний оксид і дає змогу виконувати електроліз в інтервалі температур $870\text{--}1000^\circ\text{C}$ при її високому вмісті (до 20 % (мол.)) [10]. Шляхом введення в розплав на основі хлориду та оксиду кальцію хлоридів лужних металів можна зменшити температуру їх плавлення суміші [8], а значить, і питомі енерговитрати на електроліз. Якщо електролітна суміш містить у своєму складі достатню кількість розчиненого оксиду та добре розчиняє оксиди металів, що утворюються під час електролізу, то на аноді буде виділятися переважно кисень та оксиди карбону. Якщо ж електролітна суміш погано розчиняє оксиди, то продуктами електролізу на аноді будуть переважно хлор та його сполуки з карбоном.

Аналіз отриманих результатів (див. рис. 2) показав, що катіони лужних металів, введені до складу електролітних розплавів, також впливають на ступінь відновлення діоксиду цирконію. В розплавах як на основі хлориду магнію, так і на основі сполук кальцію ступінь відновлення діоксиду цирконію закономірно зменшується в результаті заміни катіонів у такій послідовності: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$. Катіони металів M^{n+} є свого роду кислотами щодо аніонів. Кислотну силу катіонів можна оцінити за рівнянням [13]

$$Z = z / r^2 - 7,7\chi + 8, \tag{6}$$

де z — заряд катіона; r — його радіус; χ — електронегативність. Цей параметр враховує як іонну, так і ковалентну складову зв'язку між катіоном і аніоном. Негативні значення пара-

Таблиця 2. Кислотна сила катіонів та електролітних сумішей [13]

Катіони	Кислотна сила	Суміш катіонів	Кислотна сила
Zr^{4+}	2,043	$\text{Li}^+ + \text{Ca}^{2+}$	1,803
Ca^{2+}	1,593	$\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$	1,494
Mg^{2+}	1,402	$\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+}$	1,545
Li^+	1,974	$\text{Li}^+ + \text{Mg}^{2+}$	1,804
Na^+	1,382	$\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$	1,390
K^+	1,526	$\text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}$	1,488

метра Z вказують переважно на ковалентний зв'язок між іонами. У табл. 2 наведені значення [13] кислотної сили індивідуальних катіонів металів, що входили до складу досліджених електролітних сумішей, а також їх сумішей. Кислотну силу електролітної суміші оцінювали за правилом адитивності $Z_{\text{еф}} = \sum_{i=1}^n n_i Z_i$, де n_i – молярна частка катіона в суміші, Z_i – його кислотна сила.

З наведених даних випливає, що найбільшу кислотну силу, а значить, найміцніший зв'язок з аніоном кисню має катіон цирконію. Серед катіонів металів, які входять до складу електролітних сумішей, найбільшою мірою з ним здатні конкурувати лише катіони літію та кальцію. Ці катіони здатні зв'язувати аніони кисню, що вивільнюються під час відновлення діоксиду цирконію, та забезпечувати їх відведення від межі розділу катод/розплав. Водночас більш сприятливі умови для розряду аніонів кисню на аноді забезпечують катіони кальцію та натрію. Напруга розкладу оксидів цих металів становить при 727 °С 2,8 та 2,9 В відповідно, тоді як оксиду літію – 4,8 В [11].

Таким чином, ступінь електрохімічного відновлення діоксиду цирконію залежить не лише від напруги розкладу компонентів електролітної суміші, але й від їх кислотно-основних властивостей, здатності забезпечувати відведення та розряд аніонів кисню, що вивільнюються. Найкращі показники забезпечують оксидно-хлоридні розплави на основі сполук кальцію з невисокою кислотною силою.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Елинсон С.В., Петров К.И. Цирконий. Физические и химические методы анализа. Москва: Атомиздат, 1960. 212 с.
2. Zirconium production and technology: the Kroll Medal papers 1975–2010: Adamson R.B. (Ed.). Michigan: ASTM International; 2010. 520 p.
3. Xu L., Xiao Y., van Sandwijk A., Xu Q., Yang Y. Production of nuclear grade zirconium: A review. *J. Nucl. Mater.* 2015. **466**. P. 21–28. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.010>
4. Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: An overview: *Metals and materials processing in a clean environment*: Proceedings of the Fray international symposium (Cancun, Mexico, 27 Nov.–1 Dec. 2011). Vol. 3. Molten salts and ionic liquids. Cancun: QC FLOGEN, 2011. P. 195–217. doi: <https://doi.org/10.13140/2.1.2610.4969>
5. Mohandas K.S., Fray D.J. Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride. *Metall. Mater. Trans. B.* 2009. **40**, Iss. 5. P. 685–699. doi: <https://doi.org/10.1007/s11663-009-9263-x>
6. Abdelkader A.M., Daher A., Abdelkareem R. A., El-Kashif E. Preparation of zirconium metal by the electrochemical reduction of zirconium oxide. *Metall. Mater. Trans. B.* 2007. **38**, Iss. 1. P. 35–44. doi: <https://doi.org/10.1007/s11663-006-9016-z>
7. Спосіб отримання цирконію електролізом розплавів: пат. 111779 Україна. МПК C25C 3/26, C22B 34/14; заявл. 09.10.2014. Опубл. 10.06.2016, бюл. № 11/2016.
8. Savchuk R.N., Gritsai L.V., Omel'chuk A.A. Solubility of calcium and zirconium oxides in melts CaO–(CaCl₂–MCl)_{eut} and CaO–CaCl₂–MCl (M–Li, Na, K). *ECS Transactions.* 2016. **75**, Iss. 15. P. 373–377. doi: <https://doi.org/10.1149/07515.0373ecst>
9. Freidina E.B., Fray D.J. Study of the ternary system CaCl₂–NaCl–CaO by DSC. *Thermochim. Acta.* 2000. **354**. P. 59–62. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00454-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00454-8).
10. Data from All Phase Diagrams. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm (Дата звернення: 11.09.2018).
11. Barin I. Thermochemical data of pure substances. 3rd ed. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995. 2003 p.

12. Делимарский Ю.К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов. Москва: Metallurgiya, 1986. 234 с.
13. Zhang Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids. *Inorg. Chem.*, 1982. **21**. P. 3889–3893. doi: <https://doi.org/10.1021/ic00141a006>

Надійшло до редакції 19.09.2018

REFERENCES

1. Elinson, C. V. & Petrov, K. I. (1960). Zirconium. Physical and chemical methods of analysis. Moscow: Atomizdat (in Russian).
2. Adamson, R. B. (Ed.) (2010). Zirconium production and technology: the Kroll Medal papers 1975–2010. Michigan: ASTM International.
3. Xu, L., Xiao, Y., van Sandwijk, A., Xu, Q. & Yang, Y. (2015). Production of nuclear grade zirconium: A review. *J. Nucl. Mater.*, 466, pp. 21-28. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.010>
4. Mohandas, K. S. (2011, November). Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: An overview. Proceedings of the Fray International Symposium Metals and Materials Processing in a Clean Environment. Vol. 3: Molten Salts & Ionic Liquids (pp. 195-217). Cancun: QC FLOGEN. doi: <https://doi.org/10.13140/2.1.2610.4969>
5. Mohandas, K. S. & Fray, D. J. (2009). Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride. *Metall. Mater. Trans. B*, 40, Iss. 5, pp. 685-699. doi: <https://doi.org/10.1007/s11663-009-9263-x>
6. Abdelkader, A. M., Daher, A., Abdelkareem, R. A. & El-Kashif, E. (2007). Preparation of zirconium metal by the electrochemical reduction of zirconium oxide. *Metall. Mater. Trans. B*, 38, Iss. 1, pp. 35-44. doi: <https://doi.org/10.1007/s11663-006-9016-z>
7. Pat. 111779 UA. IPC C25C 3/26, C22B 34/14, Method for the zirconium obtaining by electrolysis of melts, Omel'chuk, A.A., Gritsai, L.V., Savchuk, R.N., Publ. 10.06.2016 (in Ukrainian).
8. Savchuk, R. N., Gritsai, L. V. & Omel'chuk, A. A. (2016). Solubility of calcium and zirconium oxides in melts $\text{CaO}-(\text{CaCl}_2-\text{MCl})_{\text{eut}}$ and $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{MCl}$ (M—Li, Na, K). *ECS Transactions*, 75, Iss. 15, pp. 373-377. doi: <https://doi.org/10.1149/07515.0373ecst>
9. Freidina, E. B. & Fray, D. J. (2000). Study of the ternary system $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{CaO}$ by DSC. *Thermochim. Acta*, 354, pp. 59-62. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00454-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00454-8)
10. Data from All Phase Diagrams. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PDs.htm
11. Barin, I. (1995). Thermochemical data of pure substances. 3rd ed. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH.
12. Delimarsky, Yu. K. (1986). Theoretical bases of ionic melts electrolysis. Moscow: Metallurgiya (in Russian).
13. Zhang, Y. (1982). Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids. *Inorg. Chem.*, 21, pp. 3889-3893. doi: <https://doi.org/10.1021/ic00141a006>

Received 19.09.2018

А.А. Омельчук, Л.В. Грицай

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
E-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В ХЛОРИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Показано, что электрохимическим восстановлением диоксида циркония в расплавленных электролитных смесях на основе соединений кальция и магния на жидком галиевом катоде можно получать мелкодисперсный циркониевый порошок высокой чистоты. Степень восстановления зависит от катионного состава электролитной смеси. Лучшие показатели обеспечивает расплав на основе соединений кальция и хлорида натрия.

Ключевые слова: *электрохимическое восстановление, диоксид циркония, расплавленные электролиты, мелкодисперсный циркониевый порошок.*

A.O. Omel'chuk, L.V. Gritsai

Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF ZIRCONIUM DIOXIDE IN CHLORIDE-OXIDE MELTS

It is shown that the electrochemical reduction of zirconium dioxide in molten electrolyte mixtures that are based on calcium and magnesium compounds on a liquid gallium cathode can be used to obtain a finely divided zirconium powder of high purity. The recovery degree depends on the cation composition of the electrolyte mixture. The best performance is provided by a melt based on compounds of calcium and sodium chloride.

Keywords: *electrochemical reduction, zirconium dioxide, molten electrolytes, finely divided zirconium powder.*