

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИЗА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

А.П. Мухачев, В.Г. Нефедов, Е.А. Харитонова***

Институт геотехнической механики, Днепр, Украина;

**Украинский государственный химико-технологический университет, Днепр, Украина;*

***Днепропетровский государственный технический университет, Каменское, Украина*

E-mail: eah@ukr.net

Изложены результаты исследования катодных и анодных процессов электролиза циркония из расплавленных электролитов $K_2ZrF_6-KCl-KF-KI$ и $ZrF_4-KCl-KF$. Показано, что ввод соединений йода в электролит препятствует разряду хлористого калия; сокращает выделение на аноде хлора, расход электроэнергии и реагентов; увеличивает выход по току и производительность процесса. Замена K_2ZrF_6 , полученного методом дробной кристаллизации, на соль ZrF_4 с содержанием гафния менее 0,01%, которая получена после процесса экстракции, снижает расход соли Zr, исключает накопление KF в электролите, сокращает расход плавиковой кислоты и углекислого калия, повышает концентрацию циркония в электролите, увеличивает выход по току и улучшает качество порошка до требований стандарта ASTM по гафнию.

ВВЕДЕНИЕ

Производство циркония с содержанием металлических примесей менее 0,1% и гафния менее 0,01% для ядерной энергетики является важнейшей задачей атомной промышленности [1, 2]. В ядерном топливе ВВЭР-1000 в качестве конструкционного материала используется сплав циркония с ниобием, который имеет высокие нейтронно-физические свойства и коррозионную стойкость [1]. Эти свойства зависят от чистоты металла, которая определяется способом получения. Промышленный способ получения порошка циркония методом открытого электролиза при 750...800 °С из электролита $K_2ZrF_6-KCl-KF$ был разработан в 1964 году. K_2ZrF_6 впервые был получен путем сплавления циркона с кремнефторидом калия, с последующей дробной кристаллизацией K_2ZrF_6 для отделения K_2HfF_6 [3]. В соответствии с ТУ 19 95.259-77 содержание гафния в цирконии было установлено на уровне 0,035 мас.%. Это содержание Hf превышало стандарт ASTM в 5 раз, что снижало степень выгорания урана на АЭС. Газовые примеси из порошка циркония (кислород и азот) удаляли в процессе йодидного рафинирования, что сдерживало развитие производства циркония.

Получение K_2ZrF_6 с содержанием Hf менее 0,01% [4] требует 18 стадий дробной кристаллизации. Электрохимический метод получения пластичного циркония в РФ является конкурентным, так как исходная соль K_2ZrF_6 имеет невысокую стоимость, а электрический ток является дешевым и экологически чистым восстановителем. Процесс электролиза в герметичных электролизерах 10 и 20 кА позволяет получать металл ядерной чистоты 99,7...99,9%. Критические примеси – кислород, азот и углерод, находятся на уровне соответственно 0,05; 0,004 и 0,02%. Недостатками процесса получения циркония из электролита $K_2ZrF_6-KCl-KF$ являются:

– большой расход хлористого калия с образованием хлора, который не используется;

– образование агрессивного анодного газа, состоящего из смеси хлора и опасных для озона атмосферы фреонов Ф11–14;

– образование и накопление фтористого калия (KF), что приводит к периодическому сливу электролита с окислением порошка. Эта операция приводит к увеличению расхода электроэнергии, расхода солей Zr и KCl, что удорожает себестоимость процесса;

– повышение содержания фтора в электролите, приводящее к появлению анодного эффекта, в результате чего увеличивается напряжение на электродах, возрастают энергозатраты и ускоряется процесс разрушения анодов из графита;

– образование окисленного порошка в объеме 20%, требующее очистки от газовых примесей дорогим методом йодидного рафинирования.

Целью данной работы было показать возможность улучшения процесса электролиза путем подбора состава электролита для снижения расходов электроэнергии и реагентов, себестоимости циркония.

1. МЕТОДИКА ПРОМЫШЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для электролиза циркония исследовались электролиты $K_2ZrF_6-KCl-KF$ с добавкой KI и $ZrF_4-KCl-KF$. Соли циркония (K_2ZrF_6 и ZrF_4) были получены в процессе экстракционного разделения Zr и Hf. Исходным сырьем для получения солей циркония был циркон, содержащий 65% суммы Zr и Hf (2% Hf) и 35% SiO_2 . Он сплавлялся с карбонатом натрия при температуре 1150 °С в соотношении 1:3,5. Цирконий переходил в цирконат натрия, который хорошо растворялся в азотной кислоте. Очистка циркония от гафния до содержания последнего менее 0,005%, а также от металлических примесей до уровня 10^{-2} ... 10^{-3} % производилась в процессе экстракции с применением трибутилфосфата. Для получения K_2ZrF_6 использовался реэкстракт циркония, который

обрабатывался карбонатом калия и 40% плавиковой кислотой. Фторид циркония осаждался плавиковой кислотой из упаренного резкстракта циркония. Фтористые соли циркония и KCl сушились до

влажности 0,05% и поступали в герметичный электролизер. Качество солей циркония для процесса электролиза приведено в табл. 1.

Таблица 1

Показатели чистоты сырья, используемого при электролизе

Наименование продукта	Содержание примесей, мас.%						
	Hf	Si	Ti	Cr	Al	Ni	Fe
K ₂ ZrF ₆ после дробной кристаллизации	0,05	0,06	0,005	0,01	0,003	0,05	0,03
ZrF ₄ после экстракции (ТУ)	0,01	0,02	0,004	0,01	0,003	0,005	0,03
K ₂ ZrF ₆ после экстракции (ТУ)	0,01	0,02	0,004	0,01	0,003	0,005	0,03

Электролит K₂ZrF₆-KCl-KF-KI (16 – 21 – 63% соответственно) испытывался в электролизере 10 кА, электролит ZrF₄-KCl-KF – в электролизере 20 кА. Содержание йода в электролите регулировалось в пределах 0,03...0,5%. Питание электролизера производилось KCl и KI, солями K₂ZrF₆, ZrF₄.

В электролите ZrF₄-KCl-KF содержание циркония составляло 5,5...6%, хлора – 10%, фтора – 23%. Процесс электролиза проходил при следующих параметрах [5]:

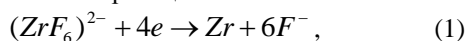
- напряжение U , В – 25,0±2,0;
- катодная плотность тока i_K , А/см² – 3,0±0,2;
- анодная плотность тока i_A , А/см² – 0,2...0,3;
- температура T , °С – 750±50.

В ходе эксперимента определялись: степень извлечения порошка; химические составы порошка, электролита и анодных газов; расходы соли Zr, электроэнергии и реагентов. Переработка катодного продукта для сравнения проходила с использованием K₂CO₃ и (NH₄)₂CO₃, санитарная очистка анодного газа проводилась 20% растворами едкого натрия и известкового молока.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ №1, 2 И 3

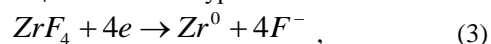
Механизм катодных процессов для электролита K₂ZrF₆-KCl-KF (электролит №1) описан в работе [6]. Было показано, что выход по току реакции выделения циркония невысок, около 55%, и это связано с протеканием на катоде параллельных реакций, одной из которых является восстановление калия. Его присутствие в циркониевом порошке было обнаружено при промывке катодного продукта раствором карбоната калия. Катодные процессы в электролите K₂ZrF₆-KCl-KF-KI (электролит №2) также можно описать реакциями:



Катодные процессы в электролите ZrF₄-KCl-KF (электролит №3) практически не отличаются от электролита K₂ZrF₆-KCl-KF. Замена K₂ZrF₆ на ZrF₄ сократила расход соли и расход электроэнергии на плавление молекул KF.

Выход по току циркония в этом электролите вырос до 85...90%, но выделение металлического

калия сохранилось. Катодный процесс при замене K₂ZrF₆ на ZrF₄ описывается уравнениями:

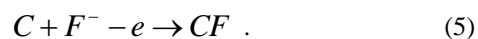


2.2. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В ЭЛЕКТРОЛИТЕ №1 (K₂ZrF₆-KCl-KF)

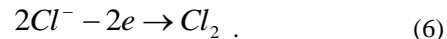
На аноде могут протекать следующие реакции.

1. Разряд фтор-иона. Энтальпия образования, например, фреона-11 равна 42 ккал/моль. Потенциал выделения фтора в результате деполяризации при взаимодействии с графитом анода снижается с 2,93 до 0,9 В:



Образующийся фтористый углерод адсорбирован на поверхности анода.

2. Разряд хлор-иона. Ион хлора может разряжаться до молекулярного хлора по реакции:

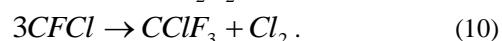
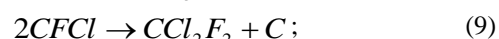
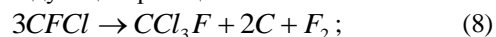


Потенциал разряда хлор-иона при температуре электролиза составляет 1,2 В. Потенциал разряда хлора достигается в результате большого перенапряжения выделения фтора.

Появление фреона смещает потенциал разряда иона хлора до +0,78 В, и при этом может протекать реакция:

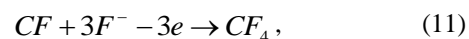


Это вещество термодинамически неустойчиво и диспропорционирует с образованием фреонов-11, 12, 13 по следующим реакциям:



Образующиеся в составе анодного процесса фреоны термодинамически устойчивы.

При избытке фтор-иона в электролите ускоряется процесс образования четырехфтористого углерода



что приводит к возникновению анодного эффекта, снижающего выход по току. Этот процесс может протекать только по электрохимическому механизму. Концентрация четырехфтористого углерода в анодном газе при закрытом режиме процесса электролиза не превышает 20%. Сумма содержания фреонов-11, 12, 13 также не превышает

20%. Содержание хлора в анодном газе составляет примерно 60%.

2.3. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ №2 ($K_2ZrF_6-KCl-KF-KI$)

Анализ работы электролизера с электролитом указанного состава показал, что разряд KCl в этом электролите значительно сократился. Образование KF уменьшилось. Снизился удельный расход электроэнергии. Периодический слив части электролита с накопившимся KF исчез. Это уменьшило окисление порошка циркония и повысило качество получаемого продукта. Выход по току вырос с 55 до 65%.

При введении в электролит добавки KI разряд хлора на аноде уменьшается с 0,8 до 0,05 кг на 1 кг порошка в сутки, поэтому выделяющегося хлора достаточно лишь для образования фреона-13 по реакции:



Анализ анодного газа показал, что в нем содержится: $CClF_3$ – 35%, CF_4 – 60%, остальное – примеси N_2 , O_2 , CO и CO_2 .

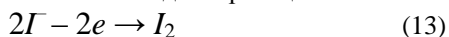
Выделение фтора при данном составе электролита начинается при $E = 0,9$ В, что позволяет ему определить разряд хлора и вступить в реакцию с углеродом.

Образование на аноде по реакции (11) термодинамического прочного соединения CF_4 поддерживает высокую скорость взаимодействия графита с фтором и приводит к ускорению скорости разрушения графита в результате анодного эффекта. Расход углерода при образовании фреонов-13 и 14 (12,3 кг/сут) заметно превышает его расход (7 кг/сут) при совместном образовании хлора и смеси фреонов-11, 12, 13, 14. Содержание фреона-14 в анодном газе при введении KI увеличивается с 20 до 60%, а $CClF_3$ – с 5 до 35%. Образование фреонов-11 и 12 в этом случае отсутствует.

Обращает на себя внимание, что йода в анодном газе не выявлено, а его содержание в электролите в процессе электролиза остается примерно постоянным. Можно предположить два варианта участия йода в анодном процессе.

1. Йод сорбируется на аноде, увеличивая его смачиваемость, но не вступает в электрохимическую реакцию. Этот вариант, с точки зрения термодинамики, маловероятен, поскольку потенциал выделения йода из расплава индивидуальной соли при температуре 700 °С составляет +0,146 В [4], что значительно меньше, чем хлора и фтора, даже с учетом их деполаризации.

2. Йод окисляется на аноде по реакции



и тут же в прианодном слое электролита восстанавливается, после чего снова принимает участие в анодном процессе.

2.4. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ №3 ($ZrF_4-KCl-KF$)

Замена K_2ZrF_6 на ZrF_4 не влияет на механизм разряда галогенов на аноде. Количество образующихся фреонов определяется наличием на

аноде свободных хлора и фтора. На 1 кг порошка циркония разряжается 0,83 кг фтора, из них только 0,06 кг фтора выделяется в газовую фазу и образует фреоны, остальной фтор идет на образование KF . Разряд иона хлора на аноде как побочный процесс вызывает повышенный расход KCl и образование калия, который взаимодействует с фтором. Отсутствие KF в ZrF_4 и снижение фторидности электролита на 3...5% делает электролит менее вязким и более электропроводным, что значительно снижает расход электроэнергии.

2.5. ПРОЦЕССЫ В ОБЪЕМЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Электролиз расплавленного электролита протекает при значительных температурных градиентах и градиентах плотности. Он сопровождается интенсивным газовыделением на аноде. Это является условием возникновения в объеме электролита значительных по скорости конвективных потоков. В результате металлический калий, образовавшийся на катоде в жидком виде (температура плавления калия 63,5 °С, температура электролиза (750±50) °С), смывается и переносится в объем электролита и в прианодное пространство. Здесь калий может вступать в реакцию с фтором, который получается по реакции (8) и образует фтористый калий:



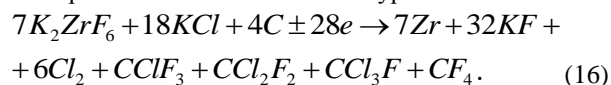
Это приводит к повышению его концентрации в электролите №1 и необходимости периодического слива электролита. Кроме того, калий может восстанавливать йод в электролите №2:



поэтому его концентрация в электролите остается постоянной. В анодном газе йод практически отсутствует. Снижение концентрации йода в электролите возможно в результате уноса электролита с катодным продуктом.

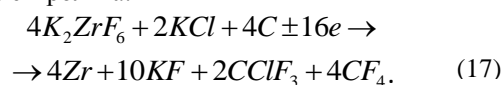
2.6. СУММАРНЫЕ РЕАКЦИИ

На основании приведенных выше электродных реакций процесс электролиза Zr из K_2ZrF_6 в электролите №1 можно описать уравнением:

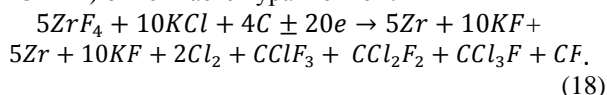


Наличие фреонов-11–14 подтвердил хроматографический анализ.

В электролите №2 хроматографический анализ анодного газа, получаемого при электролизе K_2ZrF_6 с добавкой KI , показал отсутствие хлора и фреонов ($\Phi 11$ и $\Phi 12$). Было также установлено уменьшение расхода KCl и отсутствие накопления фторидов в электролите. Это позволило предложить следующее суммарное уравнение реакции с учетом процессов в объеме электролита:



Процесс электролиза из электролита №3 ($ZrF_4-KCl-KF$) описывается уравнением:



2.7. АНАЛИЗ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Анализ работы электролизера с токовой нагрузкой 10 кА на электролите №2 ($K_2ZrF_6-KCl-KI$) показал, что его производительность возрастает до 10% по сравнению с электролитом №1. Расход KCl снижается с 218,0 до 40,0 кг в

сутки. Снижение разряда KCl в присутствии ионов йода приводит к уменьшению образования балласта (KF) в 1,8 раза, стабилизирует уровень электролита и процесс электролиза. Выход по току при этом возрастает до 65%, снижаются расходы электроэнергии и солей, что показано в табл. 2.

Таблица 2

Выход хлора и фреонов на аноде и расход электроэнергии при различных составах электролита

Электролит/состав	Выход по току циркония, %	Выход фреонов, кг/1 кг порошка	Расход электроэнергии (кВт·ч)/кг	Выход хлора на 1 кг порошка	Расход углерода на 1 кг порошка
1. $K_2ZrF_6-KCl-KF$	50,0	1,00	70,0	0,60	0,074
2. $K_2ZrF_6-KCl-KF-KI$	65,0	1,0	56,0	0,032	0,10
3. $ZrF_4-KCl-KF$	85...90,0	1,0	40,0	0,35	0,06

Концентрация F в электролите снижается с 27,0 до 22,0%. Суммарно расход смеси солей K_2ZrF_6 и KCl при вводе KI снижается с 578 до 340 кг в сутки, т. е. в 1,7 раза. Удельный расход щелочи $NaOH$ на очистку газа от хлора, в связи с сокращением его выхода, снижается с 0,7 до 0,01 т на 1 т Zr .

В целом это приводит к снижению расхода электроэнергии с 56 (кВт·ч)/кг порошка циркония до 40 (кВт·ч)/кг и себестоимости Zr .

Образование на аноде фреонов ($\Phi 13$ и $\Phi 14$) позволяет извлекать их из анодного газа после его охлаждения. Реальным процессом разделения делает сильно отличающаяся температура испарения, которая равна соответственно -81,4 и +28 °С. Переработка фреонов улучшит экологическую безопасность процесса электролитического получения циркония.

Содержание CF_4 в анодном газе составляет менее 20%, однако в результате анодного эффекта оно может возрасти до 30% и более. Это ускоряет разрушение анода и увеличивает содержание углерода в катодном продукте.

Представляет интерес оценка скорости разрушения анода при различных составах

электролита. Расход углерода определим по формуле:

$$m = \frac{\nu M_c Q_{Zr}}{M_{ZrF_4}}, \quad (19)$$

где M_c – молекулярный вес углерода; M_{ZrF_4} – молекулярный вес соли Zr ; Q_{Zr} – суточный расход соли Zr .

Расчет по формуле (19) показал, что наибольшая скорость разрушения анода наблюдается в электролите $K_2ZrF_6-KCl-KF$ и равна 0,07 кг углерода на 1 кг порошка. Скорость разрушения анода в электролитах $K_2ZrF_6-KCl-KF-KI$ и $ZrF_4-KCl-KF$ составляет 0,10 и 0,01 кг на 1 кг порошка. Уменьшение скорости разрушения анода вызвано, видимо, снижением концентрации KF в электролите на 5...7% и повышением концентрации Zr на 20%. Состав электролита влияет и на процесс разряда ионов хлора.

Выход хлора и фреонов на аноде и расход электроэнергии при различных составах электролита также показан в табл. 2.

Расход солей в процессе электролиза приведен в табл. 3.

Таблица 3

Расход солей в процессе электролиза разных электролитов

Электролит/состав	Выход порошка, кг/сут	Расход соли Zr , кг	Расход KCl , кг/сут	Расход KCl на 1 кг соли Zr	Примечания
1. $K_2ZrF_6-KCl-KF$	100,0	390,0	218,0	0,60	С учетом слива электролита и уноса K_2ZrF_6 с КП*
2. $K_2ZrF_6-KCl-KF-KI$	110,0	372,0 K_2ZrF_6	80,0	0,27	Унос K_2ZrF_6 с КП*
3. $ZrF_4-KCl-KF$	206,0	428,0 ZrF_4	120,0	0,10	Унос ZrF_4 с КП*

*КП – катодный продукт

Сравнительные показатели работы электролизера 20 кА с электролитами №1 на K_2ZrF_6 и №3 на ZrF_4 приведены в табл. 4.

Содержание Zr в соли ZrF_4 возрастает с 32,1 до 54%, что позволяет повысить концентрацию Zr в электролите до 6,0% и увеличить производительность электролизера с 180 до 206 кг порошка в сутки. В процессе электролиза KF образуется

значительно меньше. Это позволит держать уровень электролита в ванне постоянным без слива электролита.

Замена соли увеличила выход по току до 85%, что позволило снизить удельный расход электроэнергии с 56,0 до 40 кВт·ч на 1 кг порошка (табл. 5).

Таблица 4

Сравнительные показатели работы электролизера с токовой нагрузкой 20 кА

Показатели процесса электролиза	Соли Zr	
	K ₂ ZrF ₆	ZrF ₄
1. Время работы электролизера в цикле, сут	61,4	65,0
2. Нагрузка постоянного тока, кА	20,1	23,0
3. Напряжение, В	18,0	15,0
4. Удельный расход электроэнергии, (кВт·ч)/кг	56,0	40,0
5. Концентрация в электролите, %	Zr	5,0±0,5
	KCl	19,0
	KF	65,0
6. Температура электролиза, °С	760...800	760...800
7. Прямой выход металла, %	69,6	90,0

Таблица 5

Влияние состава электролита на технологические параметры электролиза

Электролит/состав	Выход по току, %	Выход фреонов, кг/1 кг порошка	Расход электроэнергии, кВт·ч
1. K ₂ ZrF ₆ -KCl-KF	55,0	1,00	70,0
2. K ₂ ZrF ₆ -KCl-KF-KI	66,0	1,0	56,0
3. ZrF ₄ -KCl-KF	90,0	1,0	40,0

Время работы электролиза в закрытом режиме возрастает за счет исключения операции слива электролита до 90%, что улучшает качество порошка по газовым примесям и снижает его себестоимость в результате уменьшения затрат на йодидное рафинирование.

Расход соли Zr снизился до 214 кг/сут, а KCl – до 160 кг в пересчете на электролиз в электролизере 10 кА, так как слив электролита не производился.

Электролиз на составах №2 и 3 исключает слив электролита, что улучшает все технологические показатели процесса.

Переход на тетрафторид циркония повышает производительность процесса электролиза, улучшает качество циркония при одновременном снижении потребления электроэнергии и реагентов.

ВЫВОДЫ

1. Применение фтористых солей циркония, полученных после экстракционного разделения циркония и гафния, позволяет снизить содержание гафния в цирконии с 0,035 до ≤ 0,005%, металлических примесей до 0,05 мас.% и улучшить ядерно-физические свойства изделий из сплавов циркония с ниобием.

2. Ввод KI в электролит K₂ZrF₆-KCl-KF сокращает расход хлористого калия и образование KF, что позволяет исключить слив электролита, повысить извлечение циркония и выход его по току, снизить расход электроэнергии, исключить образование молекулярного хлора.

3. Добавка KI в электролит в пределах 0,03...0,5% приводит к сокращению содержания хлора в анодном газе и расхода реагентов на его улавливание.

4. Замена фторцирконата калия на фторид циркония также исключает слив электролита,

снижает расход солей циркония и хлористого калия и расход электроэнергии. Это повышает выход порошка до 80...90%.

5. Использование новых электролитов увеличивает срок службы графитовых анодов с 50 до 75 сут.

6. Прекращение слива электролита приводит к увеличению времени работы в закрытом режиме и снижению выхода окисленного порошка и расходов на его переработку.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. И.Я. Емельянов, В.Г. Аден, В.П. Борщев и др. Оценка экономической эффективности использования в реакторах РБМК циркониевых сплавов с улучшенными нейтронно-физическими характеристиками // VI Отраслевая конференция по гидрометаллургии циркония. Днепропетровск, 1986, с. 16-19.

2. А.К. Шиков, В.Н. Безумов и др. Разработка процессов получения и исследования свойств первичного электролитического циркония с содержанием гафния < 1000 ppm слитков и изделий из циркониевых сплавов // XIV Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Алушта, Крым. Харьков, 2000, с. 107.

3. Ядерная энергетика. Обращение с отработанным топливом и радиоактивными отходами / Под ред. И.М. Неклюдова. Киев: «Наукова думка», 2006, 253 с.

4. Основы металлургии. М.: «Металлургия», 1967, т. VI, с. 348-349.

5. А.Н. Огарев, И.П. Галкин, А.Т. Неделеяев и др. Внедрение и промышленное освоение герметичных электролизеров на 20 кА // VI Отраслевая

конференція по гідрометалургії цирконія. Днепродзержинск, 1986, с. 156-158.

6. А.Р. Mukhachev, V.G. Nefedov, O.A. Kharytonova. Electrode process in electrolysis of zirconium.

Production of plastic zircony for nuclear energy // *Problems of Atomic Science and Technology*. 2019, N 2(120), p. 111-115.

Статья поступила в редакцию 23.06.2020 г.

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ПРОЦЕС ЕЛЕКТРОЛІЗУ ЦИРКОНІЮ ДЛЯ ЯДЕРНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

А.П. Мухачов, В.Г. Нефедов, О.А. Харитонова

Викладено результати дослідження катодних і анодних процесів електролізу цирконію з розплавлених електролітів $K_2ZrF_6-KCl-KF-KI$ і $ZrF_4-KCl-KF$. Показано, що введення сполук йоду в електроліт перешкоджає розряду хлористого калію, скорочує виділення на аноді хлору, витрату електроенергії і реагентів, збільшує вихід по струму і продуктивність процесу. Заміна K_2ZrF_6 , отриманого методом дробової кристалізації, на сіль ZrF_4 , з вмістом гафнію менше 0,01%, яка отримана після процесу екстракції, знижує витрату солі Zr, виключає накопичення KF в електроліті, скорочує витрату плавикової кислоти і вуглекислого калію, підвищує концентрацію цирконію в електроліті, збільшує вихід по струму і покращує якість порошку до вимоги стандартів ASTM по гафнію.

INFLUENCE OF ELECTROLYTE ON THE ZIRCONIUM ELECTROLYSIS PROCESS FOR NUCLEAR POWER ENGINEERING

A.P. Mukhachev, V.G. Nefedov, O.A. Kharytonova

The work presents the results of a study of the cathode and anode processes of zirconium electrolysis from molten electrolytes $K_2ZrF_6-KCl-KF-KI$ and $ZrF_4-KCl-KF$. It is shown that the introduction of iodine compounds into the electrolyte prevents the discharge of potassium chloride, reduces the release of chlorine on the anode, the consumption of electricity, reagents and increases the current efficiency and process productivity. The replacement of K_2ZrF_6 obtained by fractional crystallization on ZrF_4 salt with a hafnium content of less than 0.01% obtained after the extraction process reduces the consumption of Zr salt, eliminates the accumulation of KF in the electrolyte, reduces the consumption of hydrofluoric acid and potassium carbonate, and increases the concentration of zirconium in the electrolyte, increases current efficiency and improves powder quality to ASTM hafnium requirements.