

7. Arul Raj I, Venkatesan V K. //Int. J. Hydrogen Energy 1988; 13 (4): 215-223.

А.П. Мухачев¹, В.Г. Нефедов²,
Е.А. Харитонова³, МикитаК³

¹Центр химических технологий АИНУ, Каменское,

²Днепропетровский Государственный химико-технологический университет, Днепр,

³Днепропетровский государственный технический университет, Каменское
eah@ukr.net

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Развитие атомной энергетики в 60-х годах XX века потребовало создание промышленного производства циркония, пригодного для получения сплавов и изделий для активной зоны ядерных реакторов. Свойства циркония ядерной чистоты определили области его применения в атомной энергетике. Изделия из сплавов циркония с ниобием: трубы, лист, проволока должны выдерживать весь срок эксплуатации ядерного топлива на АЭС, достигающий 4 года. Чистота циркония определяет его нейтронно-физические свойства изделий, подвергающихся нейтронному облучению в активной зоне реактора. Основным требованием к любому методу получения циркония из его солей является сохранение чистоты металла по содержанию газовых примесей, особенно кислорода и азота. Первым процессом получения циркония для производства изделий был электролиз хлоридно-фторидного электролита K_2ZrF_6-KCl в открытом электролизере, с последующим иодидным рафинированием окисленного порошка. Технология производства электролитического порошка циркония требуемого качества и конкурентной себестоимости включала в себя три основных процесса:

- электролиз циркониевых солей высокой степени чистоты из хлоридно-фторидного электролита при температуре 750-800°C;
- переработка катодного продукта, содержащего до 30% порошка, соли закристилизованного электролита и примесь углерода с получением порошка ядерной чистоты;
- санитарная очистка анодных, хлорсодержащих газов до ПДК по содержанию хлора.

Процесс электролиза из электролита состава K_2ZrF_6-KCl позволял получать цирконий ядерной чистоты, однако имел ряд существенных недостатков, влияющих на экономическую и

экологическую эффективность производства. Так, выход по току не превышал 55%, что ограничивало производительность электролизеров, при переработке катодного продукта образовывались хлоридсодержащие промышленные стоки, требующие захоронения, извлечение порошка циркония не превышало 80%. В процессе электролиза разрушались графитовые аноды и образовывались анодные газы, содержащие хлор и фреоны. Их переработка приводила к появлению хлоридных стоков, также требующих захоронения.

Разработка промышленных гарниссажных электролизеров на 10 и 20кА исключило окисление циркония и позволило получить порошок, с хорошими механическими и коррозионными свойствами. Создание циркониевой промышленности на базе электролиза фторцирконата калия, полученного методами спекания циркона с K_2SiF_6 и дробной кристаллизации K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 позволило начать развитие атомной энергетики в СССР. Качество электролитического порошка циркония не уступало качеству магниетермической губки циркония, получаемой методом Кролла [1].

Создание второй промышленной базы по производству циркония в Украине позволило разработать более прогрессивную безхлоридную технологию вскрытия циркона в расплавах щелочи и соды, уникальную экстракционную технологию разделения Zr и Hf на центробежных экстракторах с получением солей ядерной чистоты ZrF_4 и HfF_4 . Электролиз этих солей позволил существенно повысить качество порошков Zr и Hf, улучшить технико-экономические показатели производства Zr.

Для изучения эффективности процесса электролиза использовались электролиты K_2ZrF_6-KCl , $K_2ZrF_6-KCl-KJ$, ZrF_4-KCl . В ходе электролиза концентрация компонентов стабилизировалась на уровне:

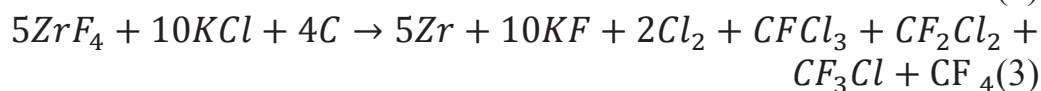
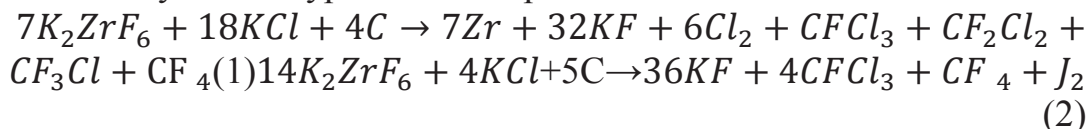
- по цирконию – 5-6%; KF – 62-66%; KCl – 20%;

KJ вводился в электролит с концентрацией min 0,05%. В ходе экспериментов определялись: качество порошка, выход по току, кол-во и состав анодных газов, стойкость анодов.

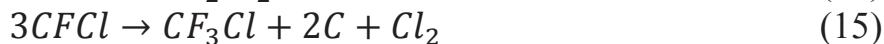
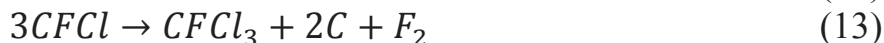
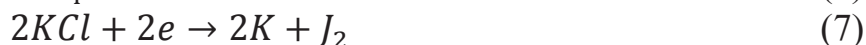
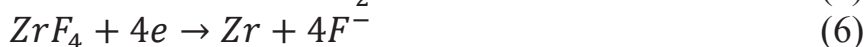
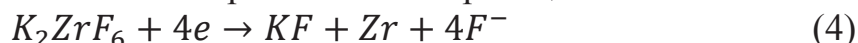
В качестве катода использовалась сталь X18H10T, в качестве анодов- графит марки ЭГ-О. Температура поддерживалась на уровне 750-800°C.

В ходе процесса электролиза смеси K_2ZrF_6-KCl повышался уровень электролита, что требовало его слива и переработки [2], операций, повышающих эксплуатационные затраты и увеличивающих себестоимость порошка.

Процесс электролитического получения циркония можно описать следующими уравнениями реакций:



При этом на катоде осаждаются Zr и K, на аноде выделяются хлор, фтор и фреоны [2]. В ходе электролиза на аноде протекают следующие химические и электрохимические реакции:



Электродные процессы определяют выход по току, удельный расход электроэнергии, который составляет 76кВт·час/1кг порошка в первом электролите. При использовании электролита ZrF₄-KCl выход по току увеличивался до 78%, а расход электроэнергии снижался до 40кВт·час/порошка. Ввод KJ в электролит также повышал выход по току на 6% и снижал удельный расход электроэнергии на 30%. Применение ZrF₄ вместо K₂ZrF₆ приводило к росту концентрации циркония в электролите до 6,0%, что увеличивало производительность процесса электролиза и снижало концентрацию KF в электролите на 10%, предупреждало накопление и слив электролита. Разрушение анода при этом замедлялось, и его стойкость увеличилась с 55 до 75 суток. Это существенно улучшало технико-экономические показатели процесса электролиза, снижало себестоимость продукции.

Наибольшее выделение хлора, 0,6т на 1т порошка, происходило в электролите K₂ZrF₆-KCl. В результате добавки йода преимущественно образовывались фреоны 13 и 14 (CF₃Cl и CF₄), и снижалось выделение молекулярного хлора, что позволило упростить

и удешевить переработку анодного газа. Выделение фтора на аноде приводило к его взаимодействию с углеродом и разрушению анодов, что определяло срок непрерывной работы электролизера. При вторичном образовании углерода по реакциям (13)-(16) его содержание в электролите увеличивалось до 1% масс и образующийся порошок захватывался катодным продуктом. Углерод является критической примесью и его содержание в цирконии ограничивается 0,02%, поэтому предусматривалась операция отмывки циркониевого порошка от углерода.

Качество порошка циркония, полученного из фтористых солей украинского производства, полностью соответствовало требованиям стандарта ASTM B-3784. Использование порошка Zr с содержанием гафния менее 0,005% в производстве изделий для активной зоны реакторов будет способствовать повышению срока эксплуатации ядерного топлива с 4 до 5 лет и повышению глубины выгорания ядерного топлива с 50 до 60,0 МВт/кг·сут и более, что существенно улучшит экономику АЭС.

Выводы

1. Процесс электролиза циркония в герметичном электролизере обеспечивает необходимое для ядерной энергетики качество металла, которое соответствует требованиям стандарта ASTM для магниетермической губки.
2. Наилучшие технико-экономические показатели процесса электролиза обеспечивает электролит на основе ZrF_4 .
3. Применение добавки KJ в количестве 0,05% улучшает технологические показатели процесса, предотвращает разряд хлористого калия, слив электролита, образование хлора.
4. В процессе электролиза происходит попутное выделение хлора и фреонов, что требует их утилизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миллер Г.Л. Цирконий /Г.Л. Миллер. Москва: Издательство иностранной литературы. 1955. - с.392
2. А.И. Дунаев, В.Н. Безумов, А.К. Шиков и др./ Повышение эффективности электролитического процесса получения циркония// Цветные металлы. - 2011. - №3. - С. 47-50 .
3. Бакланов В. П., Безумов В. Н., Матюшкин Н. А., Дунаев А. И. Расчет теплового баланса для процесса электролиза в герметичных гарнисажных электролизерах/Цветная металлургия. 2003. № 7. С. 18–27.