

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ИЗ ЕГО ОКСИДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

© 2022 г. А.А. Филатов^{1,2}, А.Ю. Николаев^{1,2}, А.В. Суздальцев^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 15.02.22 г., доработана 21.03.22 г., подписана в печать 23.03.22 г.

Аннотация: Существующие способы получения циркония — одного из широко востребованных материалов — являются много-стадийными и энергозатратными. В работе предложен способ извлечения циркония из его оксида при электролизе легкоплавкого оксидно-фторидного расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с температурой 750 °С. Для этого вольт-амперными методами определены потенциалы электровосстановления ионов циркония и алюминия на стеклоглеродном электроде из исследуемого расплава с добавкой ZrO_2 . Показано, что электровосстановление ионов алюминия в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при потенциале отрицательнее –0,05 В относительно алюминиевого электрода с формированием катодного пика в области потенциалов от –0,18 до –0,2 В. При добавлении в расплав 1 мас.% ZrO_2 рост катодного тока на вольтамперограмме начинается отрицательнее 0 В, а катодный пик формируется при потенциале около –0,1 В. Аналогичные результаты были зафиксированы при изучении катодного процесса в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой ZrO_2 и без нее при помощи квадратно-волновой вольтамперометрии. Сделано предположение, что за счет меньшей энергии связей цирконийсодержащие электроактивные ионы разряжаются при потенциале на 0,05–0,08 В положительнее потенциала разряда алюминийсодержащих ионов. При потенциале графитового катода –0,1 и –0,3 В относительно алюминиевого электрода проведен электролиз расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, а элементный и фазовый составы полученных осадков определены методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. При потенциале –0,1 В был получен осадок, на 98,5–99,5 мас.% состоящий из циркония. Это указывает на достоверную возможность селективного извлечения циркония предложенным способом.

Ключевые слова: цирконий, оксид циркония, расплав KF-AlF_3 , электролиз, электроосаждение, извлечение.

Филатов А.А. — мл. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20), инженер науч. лаборатории электрохимических устройств и материалов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: fill.romantic@yandex.ru.

Николаев А.Ю. — канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН, мл. науч. сотр. науч. лаборатории электрохимических устройств и материалов УрФУ. E-mail: nau_81@mail.ru.

Суздальцев А.В. — канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН, зав. науч. лабораторией электрохимических устройств и материалов УрФУ. E-mail: suzdaltsev_av@ihte.uran.ru.

Зайков Ю.П. — докт. хим. наук, проф., науч. рук-ль ИВТЭ УрО РАН, зав. кафедрой технологии электрохимических производств УрФУ. E-mail: zaikov@ihte.uran.ru.

Для цитирования: Филатов А.А., Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Извлечение циркония из его оксида при электролизе расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 13–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-13-20.

Extraction of zirconium from its oxide during the electrolysis of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melts

A.A. Filatov^{1,2}, A.Yu. Nikolaev^{1,2}, A.V. Suzdaltsev^{1,2}, Yu.P. Zaikov^{1,2}

¹ Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ihte UB RAS), Ekaterinburg, Russia

² Ural Federal University n.a. the first president B.N. Eltsin (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 15.02.2022, revised 21.03.2022, accepted for publication 23.03.2022

Abstract: Zirconium is one of the most commonly used materials, while the existing methods of its production are multi-stage and energy-intensive. The paper proposes a method for extracting zirconium from its oxide by $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ low-temperature oxide-flu-

oride melt electrolysis with a temperature of 750 °C. For this purpose, voltammetric methods were used to determine potentials of the electrochemical reduction of zirconium and aluminum ions on a glassy carbon electrode. It was shown that the electrochemical reduction of aluminum ions in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt occurs at a more negative potential than -0.05 V relative to the aluminum electrode with the cathode peak formation in the potential range from -0.18 to -0.2 V. With the addition of 1 wt.% of ZrO_2 , cathode current growth on the voltammogram begins at a more negative potential than 0 V, and the cathode peak is formed at a potential of about -0.1 V. Similar results were observed in the study of the cathode process in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt with and without ZrO_2 added by means of square wave voltammetry. It was suggested that zirconium-containing electroactive ions are discharged at a potential that is $0.05\text{--}0.08$ V more positive than the discharge potential of aluminum-containing ions due to the lower bond energy. At a graphite cathode potential of -0.1 and -0.3 V relative to the aluminum electrode, the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melt electrolysis was carried out, and the elemental and phase composition of deposits obtained was determined by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive microanalysis. It was shown that the 98.5–99.5 wt.% zirconium deposit was obtained at a potential of -0.1 V. This indicates a reliable possibility of selective zirconium extraction using the proposed method.

Keywords: zirconium, zirconium oxide, KF-AlF_3 melt, electrolysis, electrodeposition, extraction.

Filatov A.A. – junior researcher of the Laboratory of electrode processes of Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTe UB RAS) (620137, Russia, Ekaterinburg, Akademicheskaya str., 20), engineer of the Laboratory of electrochemical devices and materials of Ural Federal University n.a. the first president B.N. Eltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: fill.romantic@yandex.ru.

Nikolaev A.Yu. – Cand. Sci. (Chem.), junior researcher of the Laboratory of electrode processes of IHTe UB RAS, junior researcher of the Laboratory of electrochemical devices and materials of UrFU. E-mail: nau_81@mail.ru.

Suzdaltsev A.V. – Cand. Sci. (Chem.), leading researcher of the Laboratory of electrode processes of IHTe UB RAS, head of the Laboratory of electrochemical devices and materials of UrFU. E-mail: suzdaltsev_av@ihte.uran.ru.

Zaikov Yu.P. – Dr. Sci. (Chem.), prof., sci. head of IHTe UB RAS, head of the Department of electrochemical production technology of UrFU. E-mail: zaikov@ihte.uran.ru.

For citation: Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Extraction of zirconium from its oxide during the electrolysis of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melts. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 13–20 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-13-20.

Введение

Металлический цирконий и цирконийсодержащие лигатуры широко применяются в металлургии для получения сплавов, в ядерной энергетике — для изготовления тепловыделяющих сборок и других конструкций ядерных реакторов, в пиротехнике и энергетике — в виде сверхпроводящего сплава Nb-Zr , в медицине — в качестве биоинертного материала, а также как конструкционный материал [1–3].

В промышленности исходным сырьем для производства циркония являются концентраты с 60–65 мас.% ZrO_2 , которые в присутствии углерода хлорируют до ZrCl_4 при $t = 900\div 1000$ °C. Последний восстанавливают металлическим магнием до циркония в виде губки чистотой 98–99 мас.% [4, 5]. Более эффективными представляются методы получения циркония путем электроэкстракции или электрорафинирования в расплавленных галогенидных солях [5–11]. Так, в промышленности реализован электролитический способ получения циркония чистотой 99,8–99,9 мас.%, включающий электролиз хлоридно-фторидного расплава с добавкой K_2ZrF_6 при температуре от 670 до 780 °C и катодном вы-

ходе по току до 80 % [5]. Оба варианта получения циркония подразумевают ряд предварительных трудоемких операций по переводу циркония из ZrO_2 в соль (ZrCl_4 или K_2ZrF_6) и использование контролируемой атмосферы, что сказывается на высокой стоимости циркония.

Наименее затратными представляются способы получения циркония из ZrO_2 в одну стадию, однако все предлагаемые варианты относительно сложны и неэффективны. В работах [12, 13] предложено получать цирконий путем «электродеокисления» ZrO_2 при электролизе расплава $\text{CaCl}_2\text{—CaO}$ при температуре 900 °C. При электролизе предварительно спрессованные таблетки ZrO_2 , размещенные в прикатодном пространстве, подвергаются восстановлению до металлического циркония. На графитовом аноде при этом выделяются CO и CO_2 . В результате электролиза продукт восстановления представлен смесью, на 90–95 % состоящей из металлического циркония с включениями в порах ZrO_2 , CaZrO_3 и $\text{CaCl}_2\text{—CaO}$. Недостатками такого метода являются использование гигроскопичного CaCl_2 , ведение электролиза и всех вспомогательных операций в атмосфере инертного газа, необ-

ходимость последующего отделения циркония от ZrO_2 и $CaZrO_3$, а также низкая производительность, поскольку процесс восстановления оксида будет лимитироваться встречными потоками в твердом оксиде: электронами от катода к ионам металла в ZrO_2 и ионами кислорода из восстанавливаемого оксида в расплав [12, 13]. Аналогичные затруднения будут возникать в случае, когда ZrO_2 при электролизе расплава $CaCl_2$ — CaO будет восстанавливаться выделяющимся на катоде кальцием или его субионами [14, 15].

Ряд из этих недостатков исключает способ получения циркония, включающий электролиз расплава $NaCl$ — KCl — K_2ZrF_6 с использованием графитового катода и композитного оксикарбидного или оксикарбонитридного анода (ZrC_xO_y или $ZrC_xO_yN_z$) при $t = 750\div 800$ °C [16, 17]. При электролизе анод ZrC_xO_y электрохимически окисляется с образованием CO и ионов циркония в расплаве, которые восстанавливаются до циркония на катоде. Несмотря на возможность ведения электролиза в открытой атмосфере, необходим ряд сложных операций по изготовлению композитного анода, а производительность метода представляется низкой, поскольку будет лимитироваться твердофазной диффузией циркония в теле анода.

Для извлечения циркония из его оксида в виде лигатуры Al — Zr были предложены варианты, включающие электролиз криолит-глиноземного расплава с добавками ZrO_2 при $t = 960\div 1000$ °C [18–20]. Несмотря на возможность организации таких способов на действующем электролизере для производства алюминия, эти работы пока не получили продолжение. Понижение температуры электролиза позволяет более тщательно изучить закономерности извлечения циркония и использовать более широкий спектр конструкционных и электродных материалов [21–24]. Ранее нами была показана возможность практически полного извлечения циркония из его оксида в лигатуру Al — Zr в ходе электролиза легкоплавких расплавов KF — AlF_3 и KF — NaF — AlF_3 с добавками Al_2O_3 и ZrO_2 при температуре от 750 до 800 °C [25]. В отличие от вышеперечисленных вариантов, этот способ осуществляется на воздухе в одну стадию и позволяет организовать непрерывное производство лигатуры Al — Zr .

В настоящей работе изучена возможность селективного извлечения циркония из его оксида при электролизе расплава KF — AlF_3 — Al_2O_3 — ZrO_2 с температурой 750 °C.

Эксперимент

Электрохимические измерения

Для установления возможности селективного электроосаждения циркония из расплава KF — AlF_3 — Al_2O_3 — ZrO_2 с температурой 750 °C методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии предварительно были изучены закономерности катодного процесса. Расплавы для электрохимических измерений и электролиза готовили из индивидуальных фторидов и оксидов по ранее описанной методике [25].

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха при $t = 750$ °C. Контейнер для расплава, изготовленный из плотного графита (МПП-8), одновременно служил вспомогательным электродом. В качестве рабочего электрода использовали полупогруженные стержни из стеклоуглерода (СУ-2000) диаметром 2 мм. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно алюминиевого электрода [26]. Вольт-амперные зависимости получали при помощи потенциостата/гальваностата AutoLab 320N с ПО NOVA 1.11 (Metrohm, Нидерланды). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи применяли процедуру «I-Interrupt». Температуру расплава измеряли термопарой $Pt/PtRh$ и поддерживали постоянной (± 2 °C) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Электролиз

Электролиз расплавов KF — AlF_3 — Al_2O_3 — ZrO_2 проводили в потенциостатическом режиме при температуре 750 °C, при этом в качестве анода и катода использовали стержни из спектрально-чистого углерода, а потенциал катода устанавливали относительно алюминиевого электрода [26]. Содержание оксидов в расплаве задавали в соответствии с данными о растворимости ZrO_2 в исследуемых расплавах, которая не превышает 1,3 мас.% [27]. Относительно низкая растворимость ZrO_2 , тем не менее, позволяет осуществлять гальваностатический электролиз расплава KF — AlF_3 — Al_2O_3 — ZrO_2 при $t = 750\div 800$ °C и относительно высокой катодной плотности тока (0,4–0,7 А/см²) [25].

Анализ катодного осадка

По окончании электролиза катод с осадком извлекали из расплавленного электролита, а элект-

ролит сливали в изложницу. После охлаждения катода часть катодного осадка механически отделяли от катода с целью определения его фазового состава рентгенофазовым анализом, а из остальной части катода изготавливали шлиф поперечного среза осадка для анализа его элементного состава методом сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноструктурного анализа. Анализы выполняли с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) и сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX (Phenom-World, Нидерланды) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа.

Результаты и их обсуждение

Термодинамическая оценка

При электролизе расплава $\text{KF}—\text{AlF}_3—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{ZrO}_2$ будут протекать суммарные реакции электролитического разложения Al_2O_3 и ZrO_2 , приведенные в табл. 1. Там же даны термодинамические значения напряжений разложения оксидов в диапазоне температур от 700 до 800 °С, анализ которых позволяет сделать вывод, что с точки зрения термодинамической вероятности произвести селективное электроосаждение циркония невозможно, однако расчеты не учитывают кинетику реакций, так же как и возможное изменение состава электроактивных ионов.

Вольт-амперные измерения

На рис. 1 приведены вольт-амперные зависимости, полученные в расплаве $\text{KF}—\text{AlF}_3—0,5\text{мас.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750 °С с добавкой 1 мас. % ZrO_2 и без нее. Для расплава $\text{KF}—\text{AlF}_3—\text{Al}_2\text{O}_3$ на циклической вольтамперограмме отмечаются резкий рост катодного тока при потенциале отрицательнее –0,05 В относительно потенциала алюминиевого электрода и формирование катодного пика Al при потенциале около –0,16 В. При добавлении ZrO_2 в расплав $\text{KF}—\text{AlF}_3—\text{Al}_2\text{O}_3$ на катодной ветви вольтамперограммы появляется

дополнительный пик Zr при потенциале около –0,1 В, а катодные токи в целом становятся выше при дальнейшем смещении потенциала катода в отрицательную область. При равной термодинамической вероятности электролитического разложения Al_2O_3 и ZrO_2 в исследуемой системе, электровосстановление циркония при более положительном потенциале можно объяснить меньшей стойкостью цирконийсодержащих электроактивных анионов в сравнении с алюминийсодержащими [29] и большим химическим сродством циркония с углеродом.

Аналогичный эффект можно наблюдать из вольт-амперных зависимостей, полученных методом квадратно-волновой вольтамперометрии. На поляризационной зависимости, полученной в расплаве $\text{KF}—\text{AlF}_3—\text{Al}_2\text{O}_3$, видны перегиб и пик при потенциалах около –0,18 и –0,33 В, соответствующие электровосстановлению алюминия из разных электроактивных ионов [30]. Добавление в расплав 1 мас. % ZrO_2 приводит к общему смещению катодных токов электровосстановления ионов циркония и алюминия в область положительных значений, а на вольт-амперной зависимости формируется пик при потенциале около –0,15 В, который может быть связан как с индивидуальным электровосстановлением ионов циркония до металлического циркония, так и с совместным электровосстановлением ионов циркония и алюминия до интерметаллидного соединения Al_xZr [31].

Электролиз

Для уточнения вышеизложенных предположений был проведен потенциостатический электролиз расплава $\text{KF}—\text{AlF}_3—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{ZrO}_2$ при потенциалах графитового катода –0,1 и –0,3 В относительно алюминиевого электрода, соответствующих пикам Zr и Al на вольтамперограммах. Электролиз в обоих случаях длился 120 мин, при этом катодная плотность тока снизилась с 0,3–0,2 до 0,04–0,05 А/см² по причине уменьшения концентрации электроактивных ионов в расплаве.

Таблица 1. Термодинамические значения напряжений разложения оксидов [28]

Table 1. Thermodynamic values of oxide decomposition voltages [28]

Реакция	E, В		
	700 °С	750 °С	800 °С
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = 2\text{Al} + \text{CO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ (1)	1,341	1,304	1,268
$\text{ZrO}_2 + \frac{3}{2}\text{C} = \text{Zr} + \text{CO}_{(\text{r})} + \frac{1}{2}\text{CO}_{2(\text{r})}$ (2)	1,344	1,309	1,273

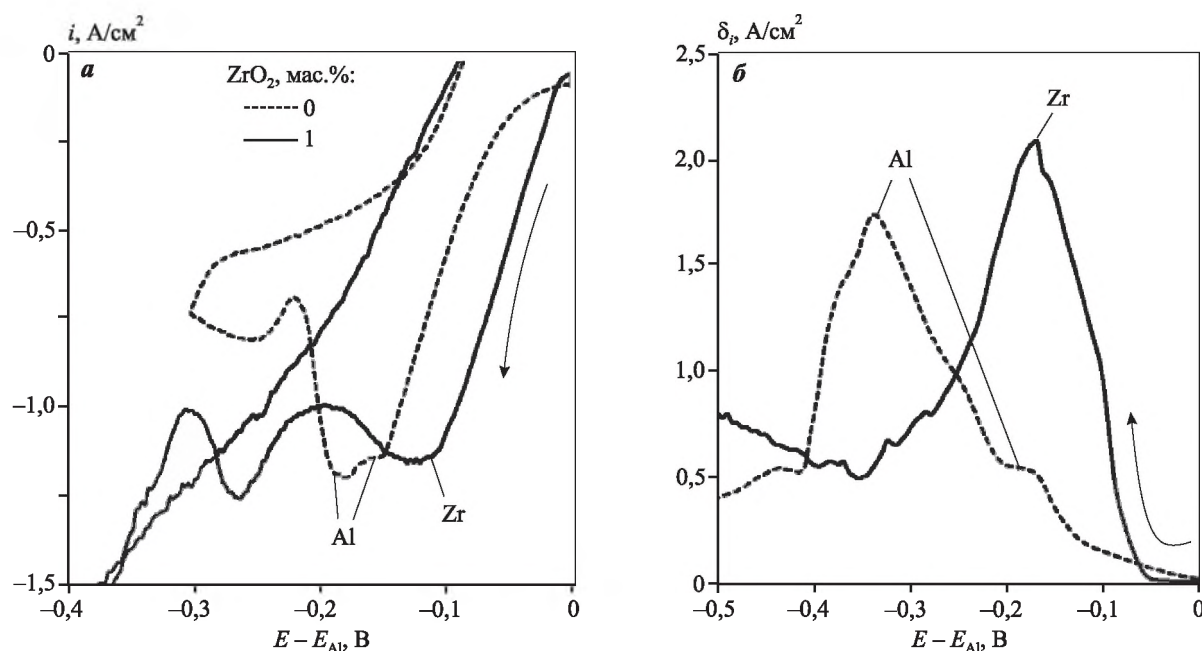


Рис. 1. Вольт-амперные зависимости, полученные методами циклической вольтамперометрии (а) и квадратно-волновой вольтамперометрии (б) на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-0,5\text{мас.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$) при $t = 750^\circ\text{C}$ с добавкой 1 мас. % ZrO_2 (сплошная линия) и без нее (штриховая)

Скорость развертки потенциала — 0,1 В/с

Fig. 1. Volt-ampere dependences obtained by cyclic voltammetry (a) and square wave voltammetry (б) on glassy carbon in $\text{KF}-\text{AlF}_3-0.5\text{wt.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ melt ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) at $t = 750^\circ\text{C}$ with 1 wt. % ZrO_2 (solid line) added and without it (dashed line)

Potential scan velocity — 0.1 V/s

В результате электролиза были получены хорошо сцепленные с графитовой подложкой осадки, представленные смесью электролита с продуктами электролиза. Согласно рентгенофазовому анализу, оба катодных осадка содержали компоненты электролита — KAlF_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , при этом в осадке, полученном при потенциале $-0,3$ В, были обнаружены также алюминий и соединения Al_3Zr и AlZr_3 , что указывает на совместный разряд ионов циркония и алюминия. В свою очередь, фазовый состав осадка, полученного при потенциале $-0,1$ В, помимо компонентов электролита был представлен цирконием. Следовательно, в этих условиях преимущественно протекал разряд ионов циркония.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают микрофотографии полученных осадков (рис. 2) и данные элементного микроанализа (табл. 2), согласно которым катодный осадок, полученный при $-0,3$ В, представлен преимущественно алюминием и цирконием, а осадок, полученный при $-0,1$ В, на 98,5–99,5 % состоит из циркония с включениями кислорода и алюминия.

Таким образом, результаты электрохимических измерений и электролиза подтверждают возможность селективного электроосаждения циркония при электролизе расплавов $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$. Однако следует отметить, что после электролиза потребуются дополнительное отделение циркония от следов электролита, которое может быть достигнуто путем высокотемпературной вакуумной дистилляции солей [32], в ходе плавления циркония или отмывки солей в кислых водных растворах [1, 33].

Заключение

Предложен новый способ извлечения циркония из его оксида при электролизе оксидно-фторидного расплава на основе системы $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$. Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии изучен катодный процесс на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ с добавкой 1 мас. % ZrO_2 и без нее при температуре 750°C . Показано, что при потенциале отрицательнее $-0,05$ В относительно алюминиевого

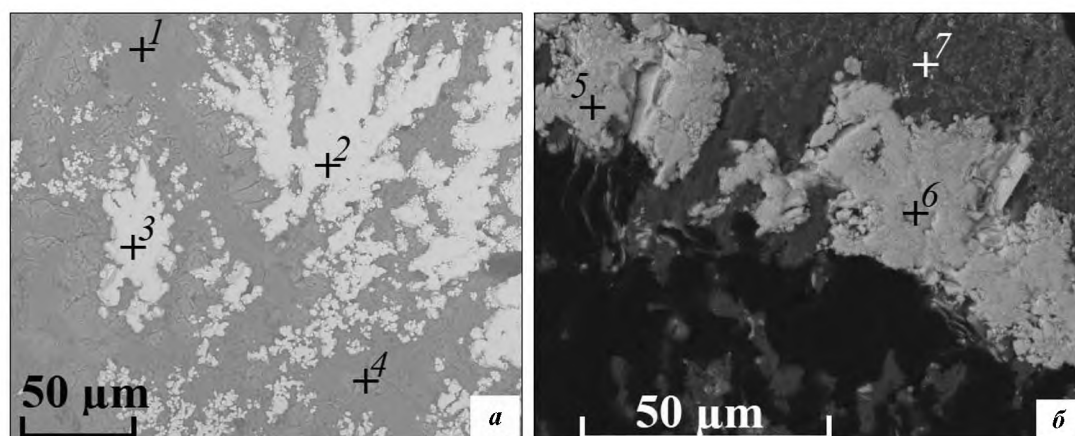


Рис. 2. Микрофотографии поперечного среза графитовых катодов после электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при потенциалах катода $-0,1$ В (а) и $-0,3$ В (б)

Fig. 2. Cross section micrographs of graphite cathodes after $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melt electrolysis at -0.1 V (a) and -0.3 V cathode potentials (b)

Таблица 2. Содержание элементов в точках поверхности катодных осадков, полученных при электролизе расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Table 2. Content of elements at surface points of cathode deposits obtained during $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melt electrolysis

Спектр (см. рис. 2)	Содержание, мас. %					
	Zr	Al	K	F	O	Другие
1	—	13,39	47,98	36,62	1,86	0,15
2	99,49	0,37	—	—	—	0,14
3	98,58	0,54	—	—	0,78	0,10
4	—	13,49	48,02	37,11	1,16	0,12
5	73,09	25,38	—	—	1,53	—
6	74,34	24,65	0,10	—	0,91	—
7	7,23	17,61	31,90	43,26	—	—

электрода в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ начинается электровосстановление ионов алюминия с формированием пика на катодной ветви вольтамперограммы в области потенциалов от $-0,18$ до $-0,2$ В. При добавлении в расплав 1 мас. % ZrO_2 катодный процесс начинается отрицательнее 0 В, а катодный пик формируется при потенциале около $-0,1$ В. Сделано предположение, что за счет меньшей энергии связей цирконийсодержащие электроактивные ионы разряжаются при потенциале на $0,05\text{--}0,08$ В положительнее потенциала разряда алюминийсодержащих ионов.

Проведен электролиз расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в потенциостатическом режиме при температуре 750 °С и потенциалах графитового катода $-0,1$ и $-0,3$ В относительно алюминиевого

электрода. По данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом, при потенциале $-0,3$ В на катоде помимо компонентов электролита присутствовали соединения Al_3Zr и AlZr_3 , в то время как при потенциале $-0,1$ В осадок на $98,5\text{--}99,5$ % состоял из циркония.

Результаты указывают на принципиальную возможность одностадийного получения циркония при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Анализ фазового и элементного анализа катодных осадков выполняли на оборудовании ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург).

Acknowledgments. Phase and elemental composition of cathode deposit was analyzed at the «Material Composition» common use center of the Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg).

Литература/References

1. Ядерное горючее и реакторные металлы. Под ред. акад. А.А. Бочвара и др. М.: Атомиздат, 1959. Nuclear fuel and reactor metals. Ed. A.A. Bochvar. Moscow: Atomizdat, 1959 (In Russ.).
2. Mansurov Yu.N., Rakhmonov J.U., Aksyonov A.A. Modified aluminum alloys of Al—Zr system for power transmission lines of Uzbekistan. *Non-Ferr. Met.* 2020. No. 2. P. 51—55. DOI: 10.17580/nfm.2020.02.06.
3. Белов Н.А., Достоева А.М., Шуркин П.К., Короткова Н.О., Яковлев А.А. Влияние отжига на электро-сопротивление и твердость горячекатаных листов алюминиевых сплавов, содержащих до 0,5 % Zr. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2016. No. 3. С. 48—55. Belov N.A., Dostaeva A.M., Shurkin P.K., Korotkova N.O., Yakovlev A.A. Impact of annealing on electrical resistivity and hardness of hot-rolled alloyed aluminum sheets with Zr content up to 0,5 wt.%. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. P. 429—435. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-3-48-55.
4. Колобов Г.А., Панов В.С., Ракова Н.Н. Технологии вторичных тугоплавких редких металлов (обзор). *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2014. No. 1. С. 41—48. Kolobov G.A., Panov V.S., Rakova N.N. Processes of secondary refractory rare metals (review). *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. P. 141—147. DOI: 10.17073/0021-3438-2014-1-41-48.
5. Огородов Д.В., Попов Д.А., Трапезников А.В. Способы получения лигатуры Al—Zr (обзор). *Тр. ВИИМ.* 2015. No. 11. С. 2—11. Ogorodov D.V., Popov D.A., Trapeznikov A.V. Methods of obtaining Al—Zr ligature (review). *Trudy VIAM.* 2015. No. 11. P. 2—11 (In Russ.). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-2-2.
6. Polyakova L.P., Stangrit P.T. Cathodic processes at electrolysis of chloride and chloride-fluoride melts of zirconium. *Electrochim. Acta.* 1982. Vol. 27. P. 1641—1645. DOI: 10.1016/0013-4686(82)80092-3.
7. Girginov A., Tzvetkoff T.Z., Bojinov M. Electrodeposition of refractory metals (Ti, Zr, Nb, Ta) from molten salt electrolytes. *J. Appl. Electrochem.* 1995. Vol. 25. P. 993—1003. DOI: 10.1007/BF00241947.
8. Mellors G.W., Senderoff S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. III. Zirconium. *J. Electrochem. Soc.* 1966. Vol. 113 (1). P. 60—66. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2423865>.
9. Xu L., Xiao Y., Xu Q., Song Q., Yang Y. Electrochemistry of zirconium in molten chlorides. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12 (7). P. 6393—6403. DOI: 10.20964/2017.07.51.
10. Xiang M., Zhang Y., Jiang F., Hong M., Liu Z., Leng J. Progress in electrodeposition of zirconium coating from molten salts. *Chin. J. Rare Met.* 2016. Vol. 40 (6). P. 620—625. DOI: 10.13373/j.cnki.cjrm.2016.06.016.
11. Xu L., Xiao Y., Van Sandwijk A., Xu Q., Yang Y. Production of nuclear grade zirconium: A review. *J. Nuclear Mater.* 2015. Vol. 466. P. 21—28. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.07.010.
12. Mohandas K.S., Fray D.J. Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride. *Met. Mat. Trans. B.* 2009. Vol. 40. P. 685—699. DOI: 10.1007/s11663-009-9263-x.
13. Peng J., Li G., Chen H., Wang D., Jin X., Chen G.Z. Cyclic voltammetry of ZrO₂ powder in the metallic cavity electrode in molten CaCl₂. *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157 (1). P. F1—F9. DOI: 10.1149/1.3244568.
14. Шуруп Н.И., Храмов А.П., Зайков Ю.П., Ковров В.А., Суздальцев А.В. О механизме восстановления оксидов в расплавах хлорида кальция. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. No. 2. С. 14—19. Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Kovrov V.A., Suzdaltsev A.V. Reduction mechanism of oxides in calcium chloride melts. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. P. 267—271. DOI: 10.3103/S1067821215030207.
15. Heck S.C., De Oliveira M.F., Radovanovic E. Ti production from natural rutile sand by the FFC process: Experimental and mathematical modelling study. *J. Electroanal. Chem.* 2022. Vol. 905. P. 115996. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115996.
16. Li Sh., Che Yu., Song J., Shu Y., He J., Xu B., Yang B. Preparation of zirconium metal through electrolysis of zirconium oxycarbonitride anode. *Sep. Purif. Tech.* 2021. Vol. 274. P. 118803. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118803.
17. Li Sh., Che Yu., Shu Y., He J., Song J., Yang B. Review—Preparation of zirconium metal by electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* 2021. Vol. 168. P. 062508. DOI: 10.1149/1945-7111/ac0996.
18. Bao M., Wang Z.-W., Gao B.-L., Shi Z.-N., Hu X.-W., Yu J.-Y. Electrical conductivity of NaF—AlF₃—CaF₂—Al₂O₃—ZrO₂ molten salts. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2013. Vol. 23. P. 3788—3792. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62930-1
19. Нерубашенко В.В., Волейник В.В., Крымов А.П., Галочка В.П., Напалков В.И. Получение лигатуры алюминий—цирконий в электролизных ваннах. *Цветные металлы.* 1978. No. 3. С. 36—38.

- Nerubashchenko V.V., Voleinik V.V., Krymov A.P., Galochka V.P., Napalkov V.I.* Obtaining of aluminium–zirconium ligature in electrolysis baths. *Tsvetnye metally*. 1978. No. 3. P. 36–38 (In Russ.).
20. *Li M., Li Y., Wang Zh.* Electrochemical reduction of zirconium oxide and co-deposition of Al–Zr alloy from cryolite molten salt. *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166 (2). P. D65–D68. DOI: 10.1149/2.1291902jes.
 21. *Gorlanov E.S., Bazhin V.Yu., Fedorov S.N.* Carbide formation at a carbon-graphite lining cathode surface wettable with aluminum. *Refract. Ind. Ceram.* 2016. Vol. 57 (3). P. 292–296. DOI: 10.1007/s11148-016-9971-0.
 22. *Wang Z., Li H., Zhang C., Xue J., Liu X.* The role of TiB₂ particles in the creep and penetrating resistance of graphite-based composite. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 12096–121031. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.054.
 23. *Kontrik M., Simko F., Galuskova D., Nosko M., Bizovska V., Hicak M., Galusek D., Rakhmatullin A., Korenko M.* A corrosion mechanism of titanium diboride in KF–AlF₃–Al₂O₃ melt. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 38. P. 1143–1151. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.030.
 24. *Sizyakov V.M., Bazhin V.Yu., Vlasov A.A.* Status and prospects for growth of the aluminum industry. *Metallurgist*. 2010. Vol. 54 (7–8). P. 409–414. DOI: 10.1007/s11015-010-9316-z.
 25. *Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П.* Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов. *Расплавы*. 2018. No. 1. С. 5–13.
Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts. *Rus. Metall. (Metally)*. 2018. Vol. 2018 (2). P. 133–138. DOI: 10.1134/S0036029518020180.
 26. *Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П.* Алюминиевый электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960 °С. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. No. 12. С. 1264–1271.
Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Aluminum electrode for electrochemical studies in cryolite–alumina melts at 700–960 °C. *Rus. J. Electrochem.* 2012. Vol. 48. P. 1153–1159. DOI: 10.1134/S1023193512120129.
 27. *Vorobiev A., Suzdaltsev A.V., Pershin P., Galashev A., Zaikov Yu.* Structure of MF–AlF₃–ZrO₂ (M = K, Na, Li) ionic melts. *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 299C. P. 112241. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112241.
 28. *Roine A.* HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori, 2018. Software available at www.outotec.com/HSC.
 29. *Vorobiev A., Suzdaltsev A.V., Pershin P., Galashev A., Zaikov Yu.* Structure of MF–AlF₃–ZrO₂ (M = K, Na, Li) ionic melts. *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 299C. P. 112241. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112241.
 30. *Robert E., Olsen J.E., Danek V., Tixhon E., Ostvold T., Gilbert B.* Structure and thermodynamics of alkali fluoride–aluminum fluoride–alumina melts. Vapor pressure, solubility and Raman spectroscopic studies. *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. P. 9447–9457. DOI: 10.1021/jp9634520.
 31. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение. 1996.
Lyakishev N.P. State diagrams of binary metallic systems: A handbook. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996 (In Russ.).
 32. *Salyulev A.B., Moskalenko N.I., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P.* Selective evaporation of the components of molten (LiCl–KCl)_{eut}–BaCl₂–SrCl₂–NdCl₃ mixtures at low pressures. *Rus. Metall. (Metally)*. 2021. Vol. 2021. P. 151–158. DOI: 10.1134/S0036029521020233.
 33. *Каплан Г.Е., Силина Г.Ф., Остроушко Ю.И.* Электролиз в металлургии редких металлов. М.: Металлургиздат, 1963.
Kaplan G.E., Silina G.F., Ostroushko Yu.I. Electrolysis in metallurgy of rare metals. Moscow: Metallurgizdat, 1963.