

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ

В. А. Плотников и Е. Б. Гитман

Введение

Первый опыт электролитического получения циркония принадлежит Беккерелю [1], который из водных растворов хлоридов циркония и железа выделил на катоде серо-стальной кристаллический слой, содержащий цирконий и железо.

Линфорд [2] описал способ электролитического выделения циркония из водного раствора сульфата циркония.

При электролизе расплавленного фтороцирконата калия или натрия Труст [3] получил блестящие кристаллы металлического циркония.

Ведекинд [4] получил по методу Труста только аморфный цирконий серо-черного цвета, легко окисляющийся на воздухе.

По американскому патенту Дрис и Лилиендель [5] получили чистый металлический цирконий электролизом расплавленной смеси гексафтороцирконата калия и хлоридов натрия и калия. Анодом служил графитовый тигель, катодом — молибден. Катод время от времени обновлялся, так как через некоторое время выделение на нем циркония прекращалось, а на новом катоде снова начиналось.

Из такого же электролита сотрудники ГИПХ [6] получили серые кристаллы циркония в железном тигле с выходом по току 46,6. Ими же в небольшом количестве выделен плотный осадок циркония из расплавленного гексафтороцирконата калия на разогретом до 1400° катоде.

Американская фирма Westinghouse Lamp Co запатентовала способы получения металлического циркония из расплавов, содержащих галогенид щелочного или щелочно-земельного металла с галогенидами циркония [7]. Как указывают патенты, металл выделяется в чистом виде.

В Институте химии Академии наук УССР [8] электролитически выделен сплав циркония с алюминием из расплавленной смеси хлоридов алюминия и калия, фторида натрия и двуокиси циркония. При применении графитового анода и при плотности тока от 5 до 24 А/дм² получался сплав в виде блестящего осадка. При большей плотности тока содержание циркония в плотном осадке уменьшалось и на катоде еще выделялся черный порошок циркония.

При химическом восстановлении двуокиси циркония получают мелкодисперсные черные порошки, загрязненные примесями окислов, карбидов, нитридов и др. [9]. Более чистые порошки получают при восстановлении щелочными металлами четыреххлористого циркония или гексафтороцирконата калия.

Ни один из перечисленных способов не дает возможности получать цирконий в виде крупнозернистого осадка в значительных количествах и сравнительно дешевыми способами. Нашей задачей было изучение способов выделения крупнозернистого порошка циркония, из которого можно готовить циркониевые лигатуры разных составов для присадок к металлам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из перечисленных выше электрохимических ванн самую удобную представляет раствор солей циркония. Поэтому наши исследования мы начали с повторения работы Линфорда [2]. Серноокислую соль циркония получали растворением гидроокиси циркония в серной кислоте. Раствор концентрировали выпариванием. При охлаждении из раствора выделялся серноокислый цирконий, который отфильтровывался, промывался спиртом и высушивался.

Мы подвергали электролизу водный раствор сернокислового циркония при условиях, указанных автором. На катоде осаждалась только черная муть и шло обильное выделение водорода. Ни блестящего осадка, ни порошка циркония по этому способу мы не получили. Аналогичные результаты получены и сотрудниками ГИПХ (6).

В дальнейшем мы производили опыты с расплавленными солями. Мы изучили влияние температуры катодной плотности тока на качество циркониевых осадков при электролизе расплавленных смесей: $\text{AlCl}_3\text{—KCl—NaF—ZrO}_2$; 2KF—ZrF_4 ; $\text{KCl—NaCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KCl—NaCl—NaF—ZrO}_2$; $\text{ZrCl}_4\text{—NaCl}$.

Электролиз расплавленной смеси хлоридов алюминия и калия, фторида натрия и двуокиси циркония. Мы провели электролиз расплава, содержавшего хлорида алюминия (по весу) 60%, хлорида калия — 30%, фторида натрия — 6% и двуокиси циркония — 4%. Из этого расплава [8] выделяется только черный порошок с наибольшим содержанием циркония. При других соотношениях расплава, при плотности тока от 5 до 24 А/дм^2 , выделяется сплав алюминия с цирконием в виде блестящего осадка; при более высокой плотности тока содержание циркония в блестящем осадке уменьшается; при плотности тока ниже 5 А/дм^2 всегда выделяется черный порошок с разным содержанием циркония. Катод — медный, анод — графитовый стержень, на который для защиты от сгорания надевалась фарфоровая трубка так, чтобы незащищенным оставался только нижний конец стержня (10—15 мм). Электролизером служил фарфоровый стакан емкостью в 100—150 мл. Для собирания осыпающегося порошка циркония под катодом в электролизере устанавливался небольшой фарфоровый стаканчик. Порошок почти во всех опытах извлекался полностью из расплава. Температура измерялась термпарой, погруженной в расплав. Полученные черные кристаллические порошки промывались теплой водой, подкисленной соляной кислотой. Аморфные, труднофилтруемые осадки промывались раствором хлорида аммония.

Катодная плотность тока менялась от 1 до 20 А/дм^2 при температурах от 360 до 550°. Напряжение на клеммах ванн было от 3 до 5 В. Для анализа сплавляли порошок с бисульфатом и осаждали цирконий в виде пирсфосфата.* На циркониевом порошке оставался тонкий слой неотмывающегося электролита, поэтому при анализе получалось циркония меньше, чем это соответствует действительному содержанию его в электролитическом осадке.

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Катодная плотность тока (А/дм^2)	Содержание в порошке		Характер осадка
		Zr (в %)	Al (в %)	
1	20	—	—	Аморфный осадок
2	10	30	20	Черный кристаллический порошок
3	7	71	13	То же
4	5	50	6.2	"
5	2	50.3	6.3	"

Как видно из табл. 1, наибольшее содержание циркония в порошке достигало 71% при плотности тока в 7 А/дм^2 . Изменения температуры от 360 до 550° не оказывало заметного влияния на качество осадка.

Полученные порошки вспыхивают на воздухе при температуре около 400°, порошки же, полученные термическим восстановлением, вспыхивают уже

* Таким способом определялся цирконий в порошках, полученных и из других расплавов.

при 210°. Такую разницу в температурах вспышки можно объяснить плотным обволакиванием порошка тонким слоем гидролизованного электролита и, возможно, большими размерами кристаллов.

Электролиз расплавленного фтороцирконата калия. Этот расплав, как было указано выше, уже служил предметом исследования, но в виду неясности и противоречивости полученных результатов были проведены дополнительные опыты.

Двойная фторидная соль калия и циркония готовилась следующим образом: для получения раствора фторида циркония двуокись циркония растворялась в плавиковой кислоте. К раствору фторида циркония на холоду медленно добавлялся раствор фторида калия по стехиометрическому расчету. После перекристаллизации получались ромбические прозрачные иглы гексафтороцирконата калия. Электролиз производился в угольном стакане. Катод — молибденовая или железная пластинка, анод — угольный стержень. Ванна закрывалась угольной крышкой. Электролизер помещался в электрическую тигельную печь. При 500° после 2—2½ часов электролиза на дно электролизера выпадал осадок фторида калия. К этому времени прекращалось выделение черного порошка циркония. Можно предполагать, что при этой температуре гексафтороцирконат калия разлагается и образующийся фторид циркония улетучивается. Электролиз проводили при плотности тока от 0.5 до 15 А/дм². При плотности тока в 0.5 А/дм² в одном из опытов на молибденовом катоде неравномерно, отдельными пятнами, выделился плотный слой металлического циркония и на нем серый мелкий порошок. При всех остальных плотностях тока выделяется серый порошок с содержанием циркония от 63 до 70%.

Электролиз смеси хлоридов калия и натрия с гексафтороцирконатом калия. Чтобы избежать довольно большой летучести гексафтороцирконата калия, мы применили менее летучий состав, упоминаемый в американском патенте [5] и исследованный сотрудниками ГИПХ [6]; низкоплавкую эвтектическую смесь хлоридов натрия и калия с добавками гексафтороцирконата калия от 5 до 35%. Так как ни патент, ни отчет ГИПХ не дают подробных условий электролиза, мы исследовали и эту систему при разных плотностях тока, температурах и концентрациях гексафтороцирконата калия. Смесь эта после расплавления прозрачна, легко подвижна, не разлагается влагой воздуха и мало летуча. После расплавления хлоридов калия и натрия, предварительно очищенных и переплавленных, в электролизер опускался графитовый анод, защищенный корундовой трубкой. Затем добавлялся фтороцирконат калия и под током опускался молибденовый или железный катод.

Через каждые 30—35 мин. в ванну добавлялся K_2ZrF_6 для поддержания постоянного состава. Электролизером служил фарфоровый стакан или железный тигель. Катод приходилось время от времени обновлять, так как выделение осадка на нем через некоторое время прекращалось, а на новом снова начиналось, как это уже было указано.

Опыты велись при температурах от 660° — температуры плавления солей — до 800°. Наилучшие осадки, с большим содержанием циркония, получают при температурах от 660 до 700°. При температуре выше 700° циркониевый порошок окисляется. Увеличение концентрации K_2ZrF_6 от 5 до 20% заметного влияния на качество осадка не оказывает. При 700° при концентрации K_2ZrF_6 от 20 до 35% и при плотности тока в 0.5 А/дм² удалось получить крупнозернистый порошок циркония. При этой плотности тока содержание циркония в порошке наибольшее (табл. 2). При этой же плотности тока в некоторых опытах на катоде осаждаются тонкие, хрупкие пластинки циркония. При наблюдении в микроскопе эти пластинки представляют собой отдельные сросшиеся кристаллы циркония. Выход по току был несколько выше 50%. Порошок вспыхивает на воздухе при температуре 450—500°.

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Катодная плотность тока (А/дм ²)	Анализ порошка		Характер осадка
		Zr (в %)	нерастворимый остаток	
1	20	65.6	5.2	Аморфный порошок, трудно фильтрующийся Серо-черный аморфный порошок Черный порошок
2	10	71.7	18.9	
3	3	77.2	18.1	
4	1	74.3	15.6	Серый порошок, крупные кристаллики в микроскопе
5	0.5	90.0	10.0	

На микроснимках 1, 2, 3 сняты электроды с выделенными на них кристаллами циркония. Серые кристаллы сидят на электроде с неотмываемыми частицами расплава. Белые точки на серых кристаллах в микроскопе — блестящие грани кристалликов металла.

Содержание циркония в порошке и выход его по току колеблются даже при одинаковых условиях опыта.

Электролиз смеси хлоридов калия и натрия, фторида натрия и двуокиси циркония. Этим составом мы заменили гексафтороцирконат калия для упрощения процесса. Фторид натрия был добавлен для растворения двуокиси циркония. Растворимость ZrO_2 в таком расплаве при температурах около 700° очень мала. Мы исследовали характер катодного осадка при плотностях тока от 1 до 15 А/дм². При плотности в 15 А/дм² выделяется аморфный осадок, расплывающийся по всему расплаву; при плотности тока в 1 А/дм² цирконий не выделяется. При всех других плотностях тока выделяется серо-черный порошок с содержанием циркония до 50%.

Электролиз расплава: четыреххлористый цирконий — хлористый натрий. Мы получали четыреххлористый цирконий из черного порошка циркония, приготовленного в Московском институте редких металлов. Порошок циркония очищался от железа многократным промыванием слабой соляной кислотой, просушивался, брикетировался с десятикратным избытком древесного угля. Брикеты загружались в фарфоровую трубку, которая помещалась в трубчатую нихромовую печь. После удаления влаги через трубку при температуре 600—650° пропускали ток хлора, предварительно тщательно осушенного серной кислотой и фосфорным ангидридом. К трубке прикреплялся шариковый приемник. Сильно летучий четыреххлористый цирконий осаждался на дне шариков. Хлористый натрий применялся от Гослаборреактивсбыта марки „Химически чистый для анализа“. Соль растворялась в воде, из которой затем выкристаллизовывалась при пропускании тока хлористого водорода. Кристаллы промывались ледяной водой,

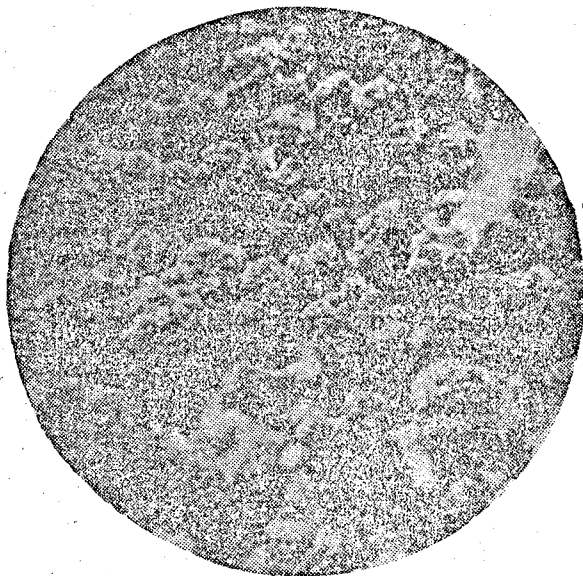


Рис. 1. Электрод с выделенными на нем кристаллами циркония.

отсасывались на фильтре и сушились при температуре $450-500^{\circ}$. Для избежания гидролиза четыреххлористый цирконий сразу же после его получения сплавлялся с хлоридом натрия. Сплав сохранялся в запаянных пробирках.

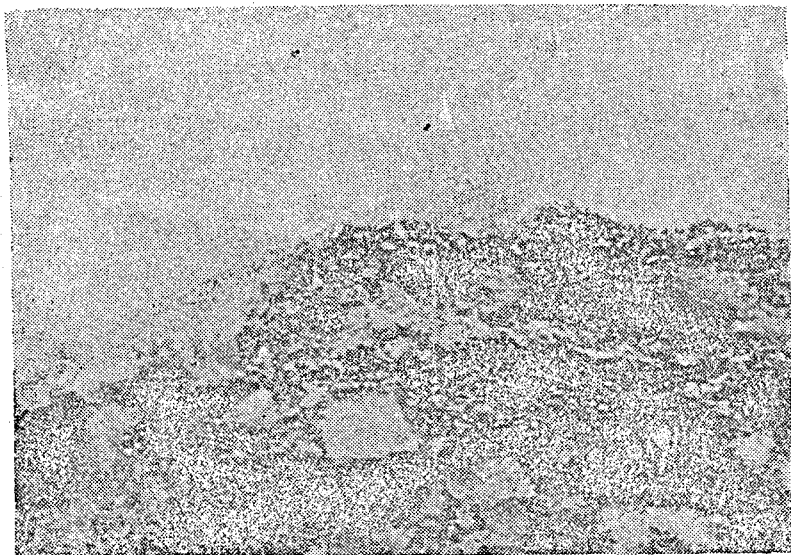


Рис. 2. Электрод с выделенными на нем кристаллами циркония.

Мы подвергли электролизу наименее летучий расплав состава $ZrCl_4-4NaCl$ при температуре 550° . Электролизером служил фарфоровый стакан с плотно-



Рис. 3. Электрод с выделенными на нем кристаллами циркония.

заделанной крышкой, чтобы избежать улетучивания четыреххлористого циркония. При плотностях тока от 0.5 до 10 А/дм^2 выделялся только черный порошок с содержанием циркония в $80-85\%$.

Напряжение разложения сплава. Мы измерили напряжение разложения сплава, содержавшего $ZrCl_4-50\%$, $NaCl-50\%$ при разных

температурах. Для изготовления наиболее чистого $ZrCl_4$ -приборы, в которых получалась соль, очень тщательно осушались. Напряжение разложения определялось по методу I—V кривых. Катод — узенькая молибденовая полоска, анод — графитовый стерженек, который перед погружением в электролит анодно хлорировался в течение 2 часов. Расплавленный электролит переливался в кварцевую пробирку, которая плотно закрывалась асбестовой пробкой. Через пробку в электролит вставлялся молибденовый катод и тоненькая стеклянная пробирка. В стеклянную пробирку через асбестовую пробочку вставлялся графитовый анод. В стенке анодной пробирки, несколько выше дна, имелось отверстие, которое перед погружением пробирки в электролит забивалось волокнистым асбестом, служившим диафрагмой (рис. 4).

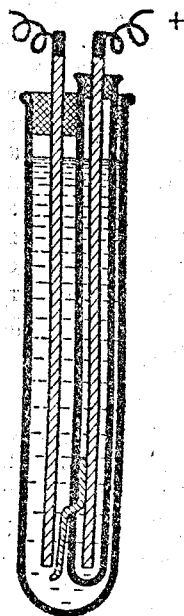


Рис. 4. Сосуд для измерения напряжения разложения расплава.

Сосуд с электролитом помещался в электрическую печь. Температура измерялась платино-платиновой термопарой и поддерживалась постоянной в пределах $\pm 2^\circ$. Сила тока измерялась миллиамперметром, напряжение измерялось прецизионным вольтметром с делением шкалы на 0.02V. I—V кривые снимались при подъеме температуры и при охлаждении. Полученные в различных опытах точки совпадают. Напряжение разложения расплавленной смеси $ZrCl_4$ —NaCl достигает 2.0V при 550° (рис. 5), 1.8V — при 600° (рис. 6). Напряжение разложения при повышении температуры прямолинейно уменьшается.

Температурный коэффициент равняется $3 \cdot 10^{-3}$ V/градус. Произвести измерение напряжения разложения при температурах выше 620° не удается вследствие возрастающей летучести $ZrCl_4$.

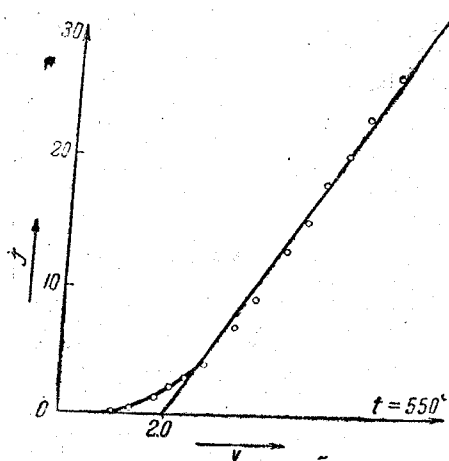


Рис. 5. Напряжение разложения расплава при 550° .

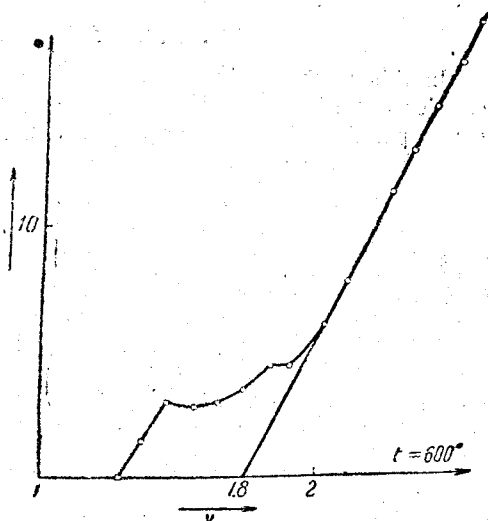


Рис. 6. Напряжение разложения расплава при 600° .

Выводы

1. Из водного раствора сульфата циркония при условиях, указанных Линфордом [2], вместо плотного осадка циркония на катоде происходило обильное выделение водорода и осаждалась легкая муть. Порошок циркония получался при электролизе расплавов в ваннах следующего состава:

AlCl_3 — KCl — NaF — ZrO_2 ; 2KF — ZrF_4 ; KCl — NaCl — K_2ZrF_6 ; KCl — NaCl — NaF — ZrO_2 ; ZrCl_4 — NaCl .

2. В большинстве случаев при электролизе получают черные осадки, содержащие от 70 до 80% циркония. Примеси состоят из неотмывающегося расплава. Из расплава KCl — NaCl — K_2ZrF_6 при плотности тока 0.5 А/дм² при температуре 700° и концентрации K_2ZrF_6 20—35% выделяется серый кристаллический порошок с содержанием циркония в 90—93%. При электролизе расплавленного гексафтороцирконата калия при 0.5 А/дм² на молибденовом катоде в одном из опытов удалось выделить плотный слой металлического циркония.

3. Напряжение разложения расплава, содержащего 50% ZrCl_4 и 50% NaCl равняется при 550° 2.0 В, при 600° 1.8 В. Этому напряжению соответствует выделение на катоде черного дисперсного порошка. С увеличением температуры напряжение разложения прямолинейно уменьшается.

Температурный коэффициент напряжения разложения равняется $3 \cdot 10^{-2}$ В/градус.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. G. Becquerel. Ann. Chim. Phys., 2, 48, 337 (1831). — [2] W. E. Bradt, H. B. Linford. Trans. Am. El. Soc., 70, 431 (1937). — [3] L. Troost. C. r., 61, 109 (1865); 116, 1227, 1428 (1893). — [4] E. Wedekind. Z. allg. anorg. Ch., 33, 81 (1902). — [5] Driggs, Blomfield, Lilliendahl. Am. pat. 1835025, 8, XII (1931). — [6] Отчет ГИПХ, № 96 (1937). — [7] Ам. пат. № 1861625, 7, VI (1932), Westinghouse Lamp Co. — [8] Зап. Инст. Химии АН УССР, 1 [1939]. — [9] Э. И. Креч. ЖПХ, 10—11, 1931 (1937).

Поступило в Редакцию
17 сентября 1945 г.

ELECTROLYTIC SEPARATION OF ZIRCONIUM

V. A. Plotnikov and E. B. Gitman

In this work methods are studied of separating coarse-grained zirconium powder out of which zirconium primary alloys of various compositions may be prepared to be used as admixtures to metals.