

УДК: 546.02

**ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВА $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ
ХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ**

© 2024 г. А.В. Панфилов^{а,*}, А.В. Коробков^б, В.В. Бузмаков^б,
В.В. Терешин^б, А.А. Ившина^в, А.В. Абрамов^в, Д.А. Данилов^в, А.В.
Чукин^в, И.Б. Половов^в

^а АО «ТВЭЛ», Москва, Россия

^б АО «Чепецкий механический завод», Удмуртская Республика, Глазов, Россия

^в УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: AVPanfilov@tvel.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024

После доработки 19.01.2024

Принята к публикации 23.01.2022

В 2021 г. в АО ЧМЗ введено в эксплуатацию производство высокочистой циркониевой губки для производства компонентов ядерного топлива. Одним из основных этапов производства является очистка циркония от гафния до остаточной концентрации менее 0.01 мас. %. Очистка осуществляется методом ректификационного разделения смеси тетрахлоридов циркония и гафния в расплаве $KCl-AlCl_3$. Опыт эксплуатации установки разделения тетрахлоридов циркония и гафния показал, что для определения эксплуатационных свойств расплава недостаточно знать содержание в нем K, Al, Zr, Hf.

В процессе эксплуатации установки расплав $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ изучен комплексом независимых методов: рентгеновская дифрактометрия, восстановительное плавление в присутствии углерода, определение остаточного содержания циркония после отгонки летучих компонентов потоком инертного газа. В замороженных плавах методом рентгеновской дифрактометрии определено содержание фаз $ZrCl_4$, K_2ZrCl_6 и $AlCl_3$ на фоне матричной фазы $KAlCl_4$. Установлено, что фаза KCl не образуется.

Изучено содержание $ZrCl_4$, $AlCl_3$ и K_2ZrCl_6 в расплаве на разных участках технологической схемы установки. Установлено, что в расплаве узла приготовления разделяемой смеси тетрахлоридов циркония и гафния, ректификационной колонны и испарителя присутствует $ZrCl_4$ и $AlCl_3$ или K_2ZrCl_6 , в зависимости от избытка или недостатка $AlCl_3$ по отношению к KCl . В расплаве после десорбционной колонны $ZrCl_4$ и $AlCl_3$ отсутствуют, в ряде случаев обнаружен K_2ZrCl_6 , причем его содержание коррелирует с содержанием Zr, определенного методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

В замороженных плавах установлено содержание рентгеноаморфной компоненты, которая содержит до 1.5 мас. % алюминия и до 3.5 мас. % циркония. Методом восстановительного плавления в присутствии углерода в замороженных плавах установлено содержание кислорода до 1.8 мас. %, который входит в состав рентгеноаморфной компоненты, предположительно состоящей из $AlOCl$ и $ZrOCl$.

Исследовано остаточное содержание циркония в пробах расплава после отгонки летучих компонентов потоком аргона при температуре 550°C

при различном содержании AlCl_3 . По результатам исследований разработана методика определения соотношения AlCl_3/KCl , основанная на различии в физико-химических свойствах компонентов расплава. Показано, что мольное соотношение Al/K , рассчитанное по массовым долям Al и K в расплаве, выше мольного соотношения AlCl_3/KCl , полученного по разработанной методике. На основе полученных результатов организована корректировка состава расплава при эксплуатации установки разделения хлоридов циркония и гафния в АО ЧМЗ.

Ключевые слова: тетрахлорид циркония, хлорид алюминия, хлоралюминат калия, гексахлорцирконат калия, рентгеновская дифрактометрия.

DOI: 10.31857/S0235010624020055

ВВЕДЕНИЕ

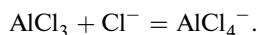
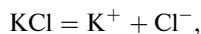
Содержание гафния в циркониевых сплавах для изготовления деталей тепловыделяющих сборок водоохлаждаемых ядерных реакторов на тепловых нейтронах не должно превышать 0.01 мас.%. В то же время, в природе гафний всегда сопутствует цирконию, в циркониевых рудах содержание гафния составляет 2.0–2.5 мас.% от содержания циркония, что приводит к необходимости очистки циркония от гафния.

Разделение циркония и гафния методом экстрактивной ректификации — один из наиболее эффективных методов получения этих металлов высокой чистоты. Его преимущество по сравнению с другими применяемыми методами — жидкостной экстракцией и фракционной перекристаллизацией, — существенное сокращение числа технологических стадий и, соответственно, снижение расходов сырья, материалов и энергоносителей. [1, 2].

Экстрактивная ректификация основана на фракционной перегонке тетрахлоридов циркония и гафния, растворённых в легкоплавком и малолетучем экстрагенте-носителе. Практическое применение нашел солевой расплав $\text{AlCl}_3\text{—KCl}$ с мольным соотношением $\text{AlCl}_3/\text{KCl} = 1.04\text{—}1.10$ [3].

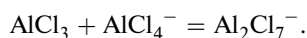
В системе $\text{AlCl}_3\text{—KCl}$ имеет место образование соединения KAlCl_4 , в связи с чем система может быть условно разделена на две подсистемы, существенно различающиеся по свойствам, описанным ниже.

1) Подсистема, соответствующая мольному соотношению $\text{AlCl}_3/\text{KCl} < 1$, состоящая из KCl и KAlCl_4 , и характеризующаяся низким давлением паров и относительно высокой температурой кристаллизации (от 250 до 776 °C). Ионный состав расплава преимущественно определяется равновесиями:

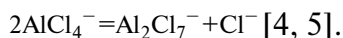


Концентрация ионов Cl^- определяется избытком KCl .

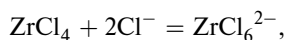
2) Подсистема, соответствующая мольному соотношению $\text{AlCl}_3/\text{KCl} > 1$, состоящая из KAlCl_4 и AlCl_3 и характеризующаяся высоким давлением паров и низкой температурой кристаллизации (от 250 до 128 °C). Избыточный хлорид алюминия связывает ионы AlCl_4^- по уравнению



Концентрация хлорид-ионов определяется равновесием реакции



Тетрахлориды циркония и гафния в расплаве $AlCl_3 - KCl$ могут находиться в молекулярной либо ионной форме в зависимости от равновесия реакций:



Существует узкий диапазон концентраций ионов Cl^- , при которых гафний находится преимущественно в форме $HfCl_4$, а цирконий остается преимущественно в форме $ZrCl_6^{2-}$, именно в этом диапазоне наблюдается более высокая летучесть $ZrCl_4$ по сравнению с $HfCl_4$ и возможно эффективное разделение хлоридов циркония и гафния [5–7].

В условиях недостатка $AlCl_3$ по отношению к KCl тетрахлориды циркония и гафния связываются в нелетучие K_2ZrCl_6 и K_2HfCl_6 [8–10], что приводит к снижению эффективности разделения хлоридов циркония и гафния.

Таким образом, мольное соотношение $AlCl_3/KCl$ в расплаве $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$ должно поддерживаться в узком интервале, так как имеет большое влияние на летучесть $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, которая определяет эффективность ректификационного разделения тетрахлоридов циркония и гафния [11].

В соответствии с проектным решением, на созданной в АО ЧМЗ установке разделения хлоридов циркония и гафния для контроля состава расплава предусмотрен отбор проб циркулирующего расплава и определение массовой доли Zr, Hf, Al, K методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Мольное соотношение $AlCl_3/KCl$ оценивалось расчетным способом по массовым долям Al и K в пробах.

Опыт эксплуатации установки показывает, что определения массовых концентраций K, Al, Zr, Hf в пробах недостаточно для объективной оценки состава расплава, так как химическая форма соединений, в которые входит тот или иной элемент, оказывает влияние на эффективность процесса экстрактивной ректификации. В частности, повышенная гигроскопичность компонентов расплавов приводит к образованию соединений алюминия, циркония и гафния с кислородом ($AlOCl$, Al_2O_3 , $ZrOCl_2$, ZrO_2 , $HfOCl_2$, HfO_2) [12], тем самым снижая содержание хлоридов элементов, участвующих в технологических процессах. На рис. 1 показано повышение мольного соотношения Al/K в расплаве установки разделения хлоридов циркония и гафния АО ЧМЗ в процессе эксплуатации, связанное с накоплением в расплаве оксидных форм алюминия. При этом повышение мольного соотношения $AlCl_3/KCl$, которое определяет эффективность разделения хлоридов циркония и гафния, не происходит.

Таким образом, потребовалась разработка дополнительных способов контроля состава расплава $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$ для эффективного осуществления процесса экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

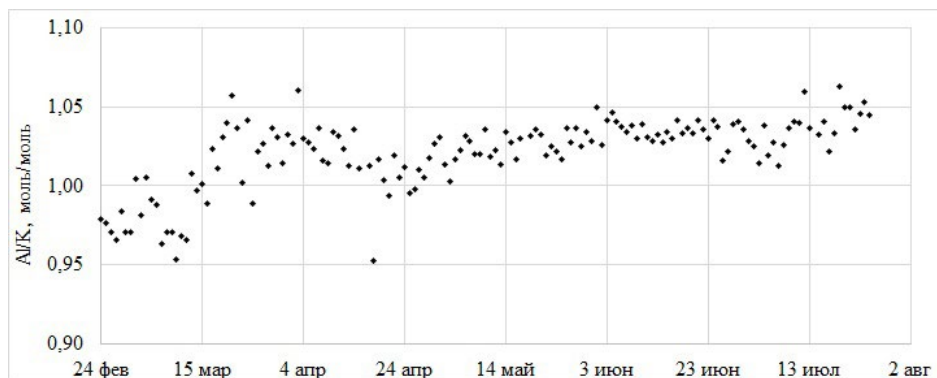


Рис. 1. Динамика изменения мольного соотношения Al/K в расплаве $\text{KCl}–\text{AlCl}_3–\text{ZrCl}_4–\text{HfCl}_4$ установки разделения хлоридов циркония и гафния АО ЧМЗ в процессе эксплуатации.

МЕТОДИКА

Пробы расплава, отобранные из технологического оборудования установки разделения хлоридов циркония и гафния АО ЧМЗ, охлаждались до комнатной температуры, после чего исследовались комплексом физико-химических методов:

1) Определение массовой доли Zr, Al, K, Hf методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в растворах, полученных из исследуемого образца плава. Измерения проводились на спектрометре ICP-OES Optima 4300 в ЦЗЛ АО ЧМЗ.

2) Исследование фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии по специально разработанной методике с использованием полнопрофильного анализа по методу Ритвелда. Измерения проводились на дифрактометре X'PERT PRO MPD (MalvernPanalytical, Нидерланды) с быстродействующим твердотельным детектором PIXCEL во ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» [13].

3) Определение содержания кислорода методом восстановительного плавления в присутствии углерода по специально разработанной методике. Исследования проводились на анализаторе HoribaEMGA620W/C (Horiba, Япония) во ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» [14].

4) Исследование остаточного содержания циркония в расплаве после отгонки летучих компонентов потоком инертного газа. Исследования проводились в ЦНИЛ АО ЧМЗ на оригинальной установке, схема которой представлена на рис. 2.

Исследование проводилось следующим образом. Исследуемый плав массой 400–450 г расплавляли в кварцевом сосуде при 350°C в шахтной печи в атмосфере высокочистого аргона. В расплав вводили навеску ZrCl_4 из расчета получения концентрации Zr 6 мас.%, после растворения навески от расплава отбирали пробу. После чего расплав разогревали до 550°C и через трубку из кварцевого стекла осуществляли барботаж расплава высокочистым аргоном с расходом 360 ± 40 л/ч в течение 30 минут, после завершения барботажа от расплава отбирали пробу. Далее в расплав вносили навеску AlCl_3 из расчета увеличения

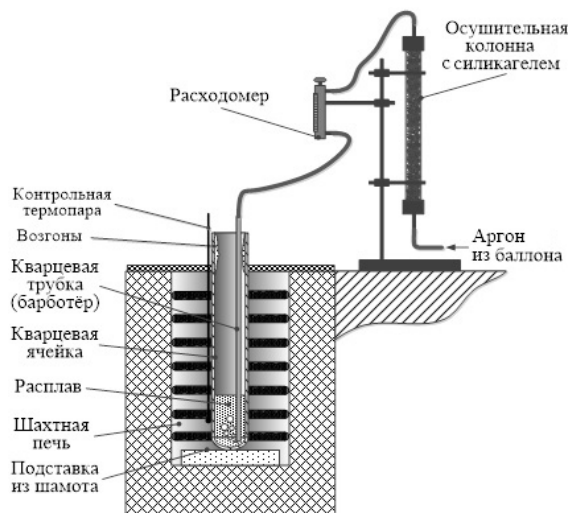


Рис. 2. Принципиальная схема установки определения остаточного содержания циркония в расплаве

мольного соотношения Al/K на 0.05, после чего повторяли барботаж расплава аргоном в течение 30 минут при $550^\circ C$ и повторно отбирали пробу расплава. В пробах плава определяли содержание Zr , Al , K .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принцип работы установки разделения хлоридов циркония и гафния описан в [15]. Схема установки с обозначением мест отбора проб расплава показана на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгеновской дифрактометрии было подтверждено, что основной кристаллической фазой замороженных хлоралюминатных плавов выступает $KAlCl_4$. Помимо основной фазы, в зависимости от точки пробоотбора, в пробах идентифицируются фазы $ZrCl_4$, $AlCl_3$, K_2ZrCl_6 . Фаза KCl в пробах не зафиксирована. Кроме того, дифрактометрические профили исследуемых проб указывают на наличие в пробах рентгеноаморфной компоненты, присутствие которой предположительно обусловлено оксидными и оксихлоридными соединениями циркония и алюминия. На рис. 4 приведены типичные дифрактометрические профили исследуемых проб.

В пробах из УП-1, УП-2 и УП-3 на фоне основной фазы $KAlCl_4$ идентифицирована фаза $ZrCl_4$ и, в некоторых случаях, было зафиксировано образование фаз $AlCl_3$ или K_2ZrCl_6 в зависимости от избытка или недостатка $AlCl_3$ по отношению к KCl . Выявлена корреляция между содержанием циркония, определенным методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, и содержанием циркония в цирконий-содержащих фазах

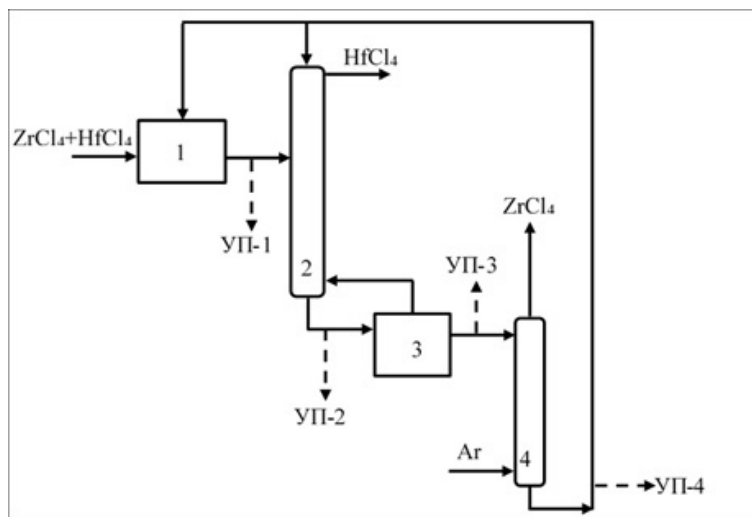
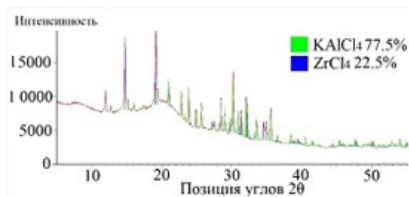
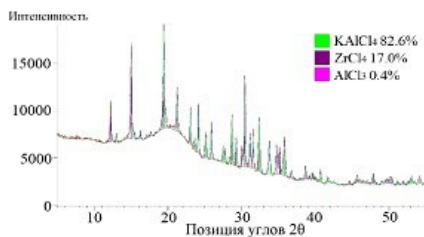


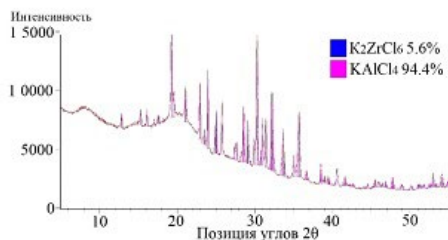
Рис. 3. Принципиальная схема установки: 1 – узел приготовления разделяемой смеси хлоридов циркония и гафния; 2 – ректификационная колонна; 3 – испаритель; 4 – десорбционная колонна; точки пробоотбора: УП-1 – после растворения разделяемой смеси $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl - AlCl_3$; УП-2 – после ректификационной колонны; УП-3 – после кипятильника ректификационной колонны; УП-4 – после десорбции $ZrCl_4$ потоком инертного газа.



а



б



в

Рис. 4. Типичные дифрактограммы замороженных плавов: а – присутствие фаз $KAlCl_4$ и $ZrCl_4$; б – присутствие фаз $KAlCl_4$, $ZrCl_4$ и $AlCl_3$; в – присутствие фаз $KAlCl_4$ и K_2ZrCl_6 .

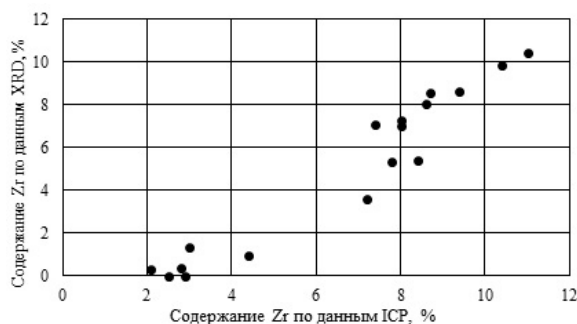


Рис. 5. Корреляция между содержанием Zr в кристаллических фазах $ZrCl_4$ и K_2ZrCl_6 и содержанием Zr, определенным методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

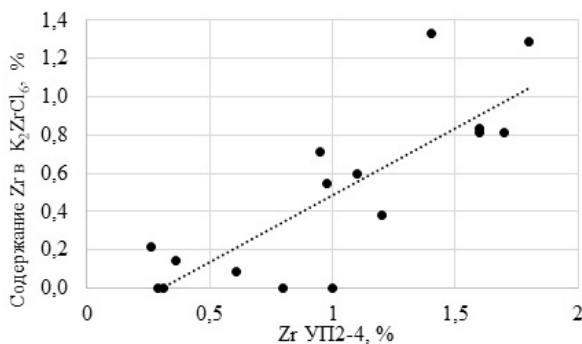


Рис. 6. Корреляция между Zr, определенным спектрометрическим методом в УП-4, и содержанием Zr в фазе K_2ZrCl_6 .

$ZrCl_4$ и K_2ZrCl_6 (рис. 5), при этом необходимо отметить, что от 0.25 до 3.5% Zr находится в рентгеноаморфной форме.

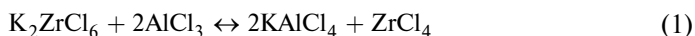
В пробах плавов, отобранных из точки пробоотбора УП-4, фаза $ZrCl_4$, как правило, отсутствует, что указывает на эффективность процесса десорбции в десорбционной колонне. В ряде случаев обнаружена фаза K_2ZrCl_6 , причем содержание циркония, определенное спектрометрическими методами, коррелирует с содержанием циркония в цирконий-содержащей фазе K_2ZrCl_6 (рис. 6), что позволяет косвенным образом судить о составе расплава исходя из остаточного содержания циркония в УП-4.

По результатам исследования остаточного содержания циркония в расплаве после отгонки летучих компонентов предложена методика определения мольного соотношения $AlCl_3/KCl$, основанная на том, что при барботировании исходного расплава аргоном в течение 30 мин при температуре $550^\circ C$ $ZrCl_4$ полностью отгоняется, оставшийся Zr находится в форме K_2ZrCl_6 . При введении в пробу навески $AlCl_3$ происходит его взаимодействие с находящимся

Таблица 1. Результаты исследования остаточного содержания циркония в расплаве после отгонки летучих компонентов

Этап испытаний по методике	Массовая доля элементов, мас. %			Массовая доля кристаллических фаз, мас. %
	Zr	Al	K	
Исходный расплав	1.8	13.2	19.0	KAlCl_4 –95.2 K_2ZrCl_6 –4.8
После растворения ZrCl_4	6.3	11.6	16.4	KAlCl_4 –94.3 ZrCl_4 –4.8 K_2ZrCl_6 –0.9
После отгонки 30 мин., 550°C	1.0	13.2	19.0	KAlCl_4 –95.1 K_2ZrCl_6 –4.9
После добавления AlCl_3 и отгонки 30 мин., 550°C	0.39	13.2	18.1	KAlCl_4 –100
После добавления второй навески AlCl_3 и отгонки 30 мин., 550°C	0.34	14.1	19.2	KAlCl_4 –100

в расплаве гексахлорцирконатом калия, в результате чего образуется более устойчивый KAlCl_4 [8, 9]



Повторная продувка расплава аргонem в течение 30 мин при температуре 550°C приводит к отгонке образовавшегося ZrCl_4 . Оставшийся Zr находится в кислородсодержащих формах: ZrOCl_2 , ZrO_2 .

Для проверки предложенной методики проба расплава из УП-4 была исследована по разработанной методике с отбором на всех этапах дополнительных проб для их последующего анализа методом рентгеновской дифрактометрии, результаты представлены в табл. 1.

Отдельным экспериментом показано, что повторное введение хлорида алюминия практически не привело к снижению концентрации циркония.

Полученные результаты подтвердили наличие фазы K_2ZrCl_6 в исходном расплаве и расплаве после отгонки и отсутствие данной фазы после введения хлорида алюминия и последующей отгонки летучих соединений.

Таким образом, массовая концентрация K_2ZrCl_6 определяется по формуле

$$C_{\text{K}_2\text{ZrCl}_6} = \frac{(C_{\text{Zr}_1} - C_{\text{Zr}_2})}{0.239},$$

где C_{Zr1} – концентрация циркония после десорбции из исходного расплава, мас.%; C_{Zr2} – концентрация циркония после десорбции из расплава, мас.%, откорректированного хлоридом алюминия; 0.239 – массовая доля циркония в K_2ZrCl_6 .

В соответствии с уравнением реакции (1), количество $AlCl_3$, израсходованного на взаимодействие с K_2ZrCl_6 , может быть рассчитано по формуле

$$n_{AlCl_3} = \frac{2 * C_{K_2ZrCl_6}}{382.14},$$

где n_{AlCl_3} – количество $AlCl_3$, израсходованного на взаимодействие с K_2ZrCl_6 , моль/г; 2 – стехиометрический коэффициент перед $AlCl_3$ в уравнении (1); $C_{K_2ZrCl_6}$ – массовая доля K_2ZrCl_6 ; 382.14 – молекулярная масса K_2ZrCl_6 , г/моль.

Мольное соотношение $AlCl_3/KCl$ рассчитывается по формуле

$$\frac{AlCl_3}{KCl} = \frac{0.0048 - n_{AlCl_3}}{0.0048},$$

где 0.0048 – количество $AlCl_3$ и KCl в чистом $KAlCl_4$, моль/г.

В табл. 2 приведены результаты расчета мольного соотношения $AlCl_3/KCl$ по разным методикам.

Из табл. 2 следует, что мольное соотношение $AlCl_3/KCl$, рассчитанное по «общему» содержанию Al и K по данным спектрального анализа, выше соотношения, рассчитанного исходя из содержания фаз $KAlCl_4$, $AlCl_3$, K_2ZrCl_6 и рассчитанного по описанной выше методике. Это предположительно обусловлено тем, что часть алюминия находится в форме рентгеноаморфного $AlOCl$.

Методом восстановительного плавления в присутствии углерода в замороженных плавах определено содержание кислорода, которое составляет до 1.8 мас.%. Химическая форма, в которой находится кислород, однозначно не установлена, предположительно это рентгеноаморфные $AlOCl$ и $ZrOCl_2$.

Таблица 2. Результаты оценки мольного соотношения $AlCl_3/KCl$ по разным методикам

Дата отбора	По общему содержанию Al и K	По содержанию кристаллических фаз	По остаточному содержанию циркония после отгонки
25.07.2023	1.083	0.865	0.914
06.09.2022	1.051	1.000	0.976
22.07.2022	1.058	1.000	0.973
23.06.2022	1.029	0.973	0.961
16.11.2021	1.007	0.948	0.970
27.10.2021	1.059	1.000	0.975
13.05.2021	1.022	0.982	0.979

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Расплав установки разделения хлоридов циркония и гафния АО ЧМЗ в процессе ее эксплуатации изучен комплексом независимых методов: рентгеновская дифрактометрия, восстановительное плавление в присутствии углерода, определение остаточного содержания циркония после отгонки летучих компонентов потоком инертного газа.

2. В замороженных плавах методом рентгеновской дифрактометрии на фоне основной фазы $KAlCl_4$ обнаружены фазы $ZrCl_4$, K_2ZrCl_6 и $AlCl_3$. Изучено изменение фазового состава плавов на разных участках технологической схемы.

3. В замороженных плавах обнаружена рентгеноаморфная составляющая, в которой находится до 1.5 мас.% алюминия и до 3.5 мас.% циркония. Наличие кислорода в рентгеноаморфных фазах подтверждено методом восстановительного плавления. Предположительно алюминий и цирконий находятся в данном случае в форме $AlOCl$ и $ZrOCl_2$ соответственно.

4. Разработан метод определения мольного соотношения $AlCl_3/KCl$, основанный на разнице в физико-химических свойствах компонентов расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coleman C. The metallurgy of zirconium. International Atomic Energy Agency. 2022. **1**. P. 466.
2. Skaggs R., Rogers D., Hunter D. Review of Anhydrous Zirconium-Hafnium Separation Techniques. Information circular. United States Department of the Interior, Bureau of Mines. 1984.
3. Besson P., Guerin J., Brun P., Bakes M. Process for the separation of zirconium and hafnium tetrachlorides from mixtures thereof. US Pat. 4021531. 1977.
4. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.: Наука. 1993.
5. Delpech S. Molten salts for nuclear applications. Molten Salts Chemistry. From Lab to Applications / Ed.F. Lantelme, H. Groult. /Amsterdam. Boston. Heidelberg et al.: Elsevier. 2013. **24**. P. 497–520.
6. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г. Исследование продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с хлоридами щелочных металлов и с пентахлоридом фосфора методом спектроскопии КР // Расплавы. 2012. № 5. С. 53–61.
7. Салюлев А.Б., Хохлов В.А., Москаленко Н.И. Электропроводность расплавленных смесей $KAlCl_4-ZrCl_4$ в широком интервале температур // Расплавы. 2018. № 5. С. 1–8.
8. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука. 1966.
9. Flengas S., Dutrizak J., A new process for the separation of hafnium from zirconium // Metal. Trans. **8B**. 1977. P. 377–385.
10. Нехамкин Л.Г. Металлургия циркония и гафния. М.: Металлургия. 1979.
11. Панфилов А.В., Коробков А.В., Бузмаков В.В., Терешин В.В. Изучение процесса десорбции тетрахлорида циркония из расплава $KCl-AlCl_3$ // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2022. **4**. № 115. С. 58–65.
12. Ivshina A.A., Abramov A.V., Chukin A.V., Polovov I.B., Danilov D.A., Denisova O.V. and Karpov V.V. // AIP Conference Proceedings. 2022. <https://doi.org/10.1063/5.0088853>
13. Karpov V.V., Polovov I.B., Kudryashova D.V., Lisienko D.G., Volkovich V.A., Chukin A.V. and Rebrin O.I. Indirect methods of determination of K: Al mole ratio in molten chloroaluminates // The Electrochemical Society. 2014. **64**. № 4. P. 461–472.
14. Kartashova E.S., Danilov D.A., Polovov I.B. // AIP Conf. Proc. 2022. **2466**. № 1. P. 050016. <https://doi.org/10.1063/5.0088865>.
15. Дулепов Ю.Н., Звонков И.Н., Скиба К.В., Чинейкин С.В., Шипулин С.А., Крицкий А.А., Панфилов А.В., Каримов И.А., Коробков А.В. Способ повышения эффективности ректификационного разделения тетрахлоридов циркония и гафния. Патент РФ. 2745521. 2020.

STUDY OF THE COMPOSITION OF THE $\text{KCl} - \text{AlCl}_3 - \text{ZrCl}_4 - \text{HfCl}_4$ MELT IN RELATION TO EXTRACTIVE RECTIFICATION OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM CHLORIDES

A.V. Panfilov^{a,*}, A.V. Korobkov^b, V.V. Buzmakov^b, V.V. Tereshin^b, A.A. Ivshina^c,
A.V. Abramov^c, D.A. Danilov^c, A.V. Chukin^c, I.B. Polovov^c

^a SC «TVEL», Moscow, Russia

^b SC «Chepetsky Mechanical Plant», Glazov, Russia

^c Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

In 2021, Chepetsk Mechanical Plant SC put into operation the production of a zirconium sponge of nuclear purity for the production of nuclear fuel components. The purification of zirconium from hafnium is carried out by extractive rectification in a $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ melt. The experience of the plant operation has shown that the elemental analysis of the melt for the content of K, Al, Zr, Hf is not enough to determine its operational properties.

During the operation of the plant at various points of the technological scheme, the composition of the melt $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$ was studied by a complex of independent methods using specially developed methods.

The content of the phases ZrCl_4 , K_2ZrCl_6 and AlCl_3 against the background of the matrix phase KAlCl_4 was studied in frozen melts by X-ray diffractometry. The regularities of changes in the content of ZrCl_4 , AlCl_3 and K_2ZrCl_6 according to the technological scheme of the installation are established.

The content of the X-ray amorphous component, which contains up to 1.5 wt% aluminum and up to 3.5 wt% zirconium, has been established in frozen melts. By the method of reducing melting in the presence of carbon in frozen melts, the oxygen content of up to 1.8 wt% was determined, which is part of the X-ray amorphous component, presumably consisting of AlOCl and ZrOCl_2 .

A method for determining the AlCl_3/KCl ratio based on the difference in the physicochemical properties of the melt components has been developed. Based on the results obtained, the melt composition was adjusted during the operation of the zirconium and hafnium chloride separation unit at ChMP JSC.

Keywords: zirconium tetrachloride, aluminum chloride, potassium chloraluminat, potassium hexafluorocirconate, X-ray diffractometry.

REFERENCES

1. Coleman C. The metallurgy of zirconium. International Atomic Energy Agency. 2022. 1. P. 466.
2. Skaggs R., Rogers D., Hunter D. Review of Anhydrous Zirconium-Hafnium Separation Techniques. Information circular. United States Department of the Interior, Bureau of Mines. 1984. P. 25.
3. Besson P., Guerin J., Brun P., Bakes M. Process for the separation of zirconium and hafnium tetrachlorides from mixtures thereof. US Pat. 4021531. 1977.
4. Ivanovskij L.E., Khokhlov V.A., Kazancev G.F. Fizicheskaya himiya i elektrohimiya hloraluminatnyh rasplavov [Physical chemistry and electrochemistry of chloraluminat melts]. M.: Nauka. 1993. 251 p. [In Russian].

5. Delpech S. Molten salts for nuclear applications.— In: Molten Salts Chemistry. From Lab to Applications / Ed.F. Lantelme, H. Groult. / Amsterdam. Boston. Heidelberg et al.: Elsevier. 2013. **24**. P. 497–520.
6. Salyulev A.B., Zakir'yanova I.D., Vovkotrub E.G. Issledovanie produktov vzaimodejstviya $ZrCl_4$ i $HfCl_4$ s hloridami shchelochnykh metallov i s pentahloridom fosfora metodom spektroskopii KR [Investigation of the products of the interaction of $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ with alkali metal chlorides and phosphorus pentachloride by Raman spectroscopy] // Rasplavy. 2012. № 5. P. 53–61. [In Russian].
7. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. Elektroprovodnost' rasplavlennykh smesey $KAlCl_4$ – $ZrCl_4$ v shirokom intervale temperatur [Electrical conductivity of molten $KAlCl_4$ – $ZrCl_4$ mixtures in a wide temperature range] // Rasplavy. 2018. № 5. P. 1–8. [In Russian].
8. Morozov I.S. Primenenie hlora v metallurgii redkih i cvetnykh metallov [Application of chlorine in metallurgy of rare and non-ferrous metals]. M.: Nauka. 1966. 253 p. [In Russian].
9. Flengas S., Dutrizak J., A new process for the separation of hafnium from zirconium // Metal. Trans. **8B**. 1977. P. 377–385.
10. Nekhamkin L.G. Metallurgiya cirkoniya i gafniya [Metallurgy of zirconium and hafnium]. M.: Metallurgiya. 1979. 208 p. [In Russian].
11. Panfilov A.V., Korobkov A.V., Buzmakov V.V., Tereshin V.V. Izuchenie processa desorbtsii tetrahlorida cirkoniya iz rasplava KCl – $AlCl_3$ [Study of the desorption of zirconium tetrachloride from the KCl – $AlCl_3$ melt] // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy. 2022. **115**. № 4. P. 58–65. [In Russian].
12. Ivshina A.A., Abramov A.V., Chukin A.V., Polovov I.B., Danilov D.A., Denisova O.V. and Karpov V.V. // AIP Conference Proceedings. 2022. <https://doi.org/10.1063/5.0088853>
13. Karpov V.V., Polovov I.B., Kudryashova D.V., Lisienko D.G., Volkovich V.A., Chukin A.V. and Rebrin O.I. Indirect methods of determination of K: Al mole ratio in molten chloroaluminates // The Electrochemical Society. 2014. **64**. № 4. P. 461–472.
14. Kartashova E.S., Danilov D.A., Polovov I.B. // AIP Conf. Proc. 2022. **2466**. № 1. P. 050016. <https://doi.org/10.1063/5.0088865>.
15. Dulepov Yu.N., Zvonkov I.N., Skiba K.V., Chinejkin S.V., Shipulin S.A., Krickij A.A., Panfilov A.V., Karimov I.A., Korobkov A.V. Sposob povysheniya effektivnosti rektifikatsionnogo razdeleniya tetrahloridov cirkoniya i gafniya [A method for increasing the efficiency of rectification separation of zirconium and hafnium tetrachlorides]. Pat. RU2745521. 2020. [In Russian].