

1/2 Po 0 2019

CNEA-

D-DP-FQP-111

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DESARROLLO
DEPARTAMENTO DESARROLLO DE PROCESOS

ELECTROLISIS DE SALES FUNDIDAS.
OBTENCION DE CIRCONIO METALICO.

O.Ares y J. Botbol

1989

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DESARROLLO
DEPARTAMENTO DESARROLLO DE PROCESOS
DIVISION FISICOQUIMICA DE PROCESOS

ELECTROLISIS DE SALES FUNDIDAS.
OBTENCION DE CIRCONIO METALICO

Ares, O. y Botbol, J.

INDICE

- 1.- INTRODUCCION
- 2.- CELDA ELECTROLITICA
- 3.- CONDICIONES DE OPERACION
- 4.- RESULTADOS
- 5.- CONCLUSIONES
- 6.- BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUCCION

El presente trabajo contiene información sobre experiencias realizadas de electrólisis de K_2ZrT_4 con $ClNa$ y ClK , determinándose las condiciones de obtención de circonio metálico por electrólisis de sales fundidas.

Se describe también el diseño de celda, condiciones de operación, rendimiento del polvo de circonio y pureza del metal consolidado.

2. CELDA ELECTROLITICA

En la Figura 1 se muestra un dibujo de la celda empleada.

El recipiente de acero inoxidable colocado dentro del horno aloja el crisol de grafito; éste fue colocado, en las últimas experiencias, dentro de un recipiente de aleación hierro-níquel de diámetro ligeramente mayor para evitar la lenta pérdida de sales por los poros del grafito. El crisol tiene capacidad para unos 1600g de electrolito, y actúa como ánodo.

El circonio se deposita sobre un cátodo de hierro protegido de la atmósfera de cloro de la celda por medio de una camisa de grafito sumergida 1 cm en el electrolito.

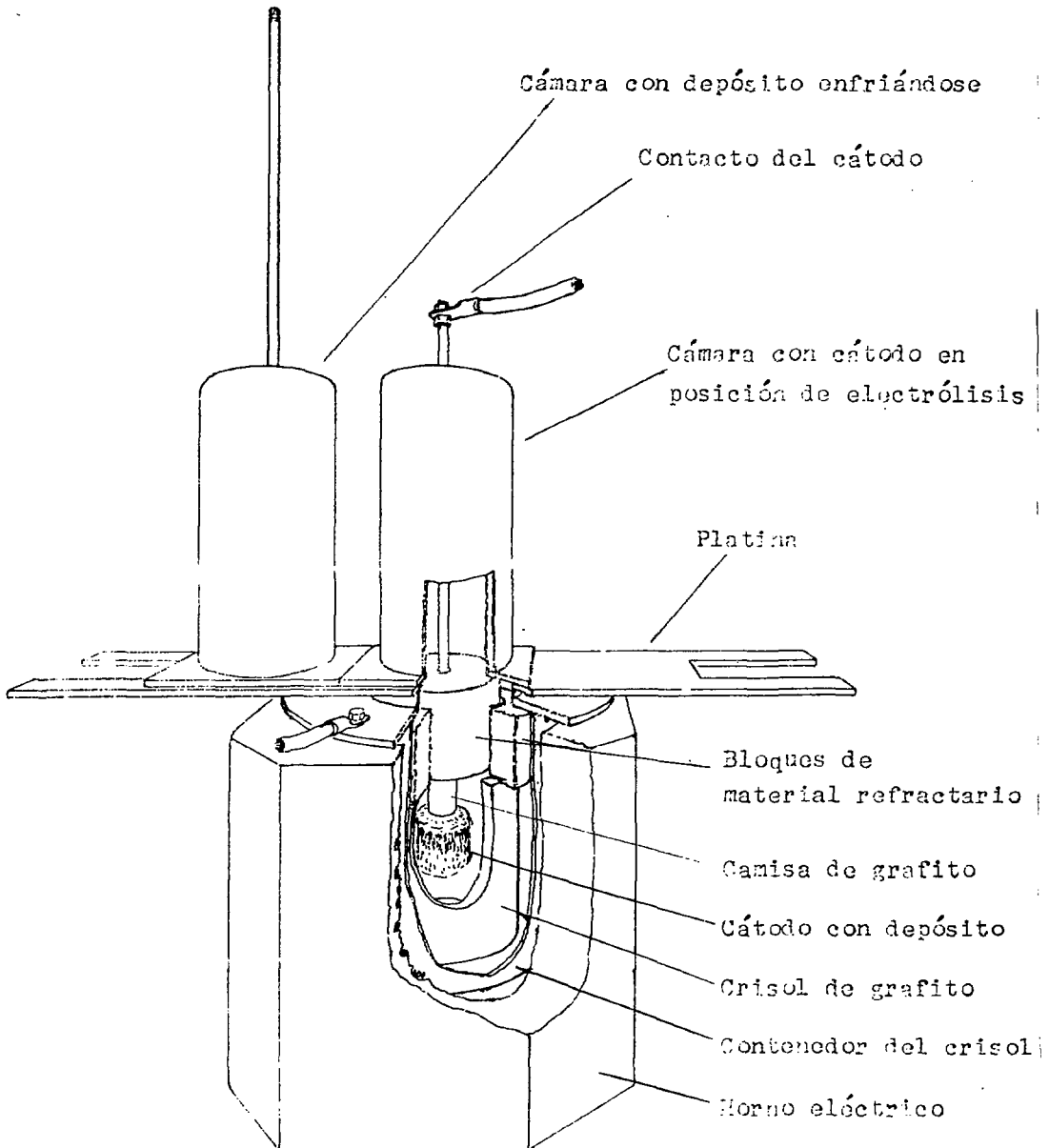
Al finalizar la deposición, el cátodo se levanta hacia el interior de una cámara provista de una camisa refrigerada con agua. Esta cámara se corre sobre la platina, desplazada por otra cámara similar que permite obtener un nuevo depósito mientras se enfría el anterior.

Se mantiene la atmósfera inerte introduciendo argón en ambas cámaras y en el contenedor del crisol.

3. OPERACION DE LA CELDA

En las experiencias de la serie C se empleó un electrolito compuesto por 30% de K_2ZrF_4 y 70% de KCl a 800 °C. Se realizó una electrólisis a baja densidad de corriente -la preelectrólisis- hasta la estabilización del voltaje; este depósito incorpora, mientras se produce, oxígeno y otras impurezas del baño electrolítico. Entonces se obtenían 3 ó 4

FIGURA 1
Esquema de la celda electrolítica



depósitos, se reponían sales hasta la concentración inicial de circonio (10%), y luego de una nueva preelectrólisis se obtenían otros 3 ó 4 depósitos.

Se ensayaron densidades de corriente catódica de 0,5 a 6 A/cm². En estas experiencias se solucionaron algunos problemas de diseño de la celda y se detectó el efecto anódico, que limitó la densidad de corriente anódica a 0,25 A/cm², y la capacidad de la celda a 90 A. Los rendimientos fueron bajos y los depósitos difíciles de lavar. La deposición de potasio -que forma compuestos de intercalación con el grafito- produjo hinchamiento y desprendimiento de material de las camisas de grafito.

En la última experiencia se usó una concentración inicial de circonio de 4% y, luego de la preelectrólisis, se obtuvo un solo depósito hasta disminuir la concentración a menos de 0,5%; se repuso K₂ZrF₆ y se obtuvo otro depósito. Los depósitos fueron más fáciles de lavar y de grano más grueso, pero el rendimiento mejoró poco y, al trabajar con concentraciones finales de circonio muy bajas, la deposición de potasio fue mayor, y el deterioro de las camisas de grafito más grave.

En las experiencias de la serie D las condiciones de operación fueron similares a las recién descritas, pero reemplazando el KCl por NaCl. Los resultados obtenidos fueron mucho mejores y no se observaron daños en las camisas de grafito. En la Tabla 1 se resumen las condiciones de trabajo.

4 TRATAMIENTOS DE LOS DEPOSITOS

Los depósitos consisten en masas esponjosas de polvo de circonio embebidas de electrolito de 0,5 a 1 cm de espesor. Se partieron en trozos, se lavaron con agua destilada hasta eliminar las sales solubles, y luego con solución diluida de HCl hasta el cese del desprendimiento de hidrógeno. Este hidrógeno, junto con un precipitado de Zr(OH)₄, se produce por descomposición de fluoruros inferiores de circonio que se forman por reducción electrolítica del Zr(IV) o por reacción de éste con el metal. La descomposición es lenta y el precipitado, gelatinoso, hace difícil la decantación de los líquidos de lavado. El ácido acelera la reacción, pero la presencia de F⁻ provoca el ataque del metal.

TABLA 1
Condiciones de operación

SERIE	C	D
Componentes	$K_2ZrF_6 + KCl$	$K_2ZrF_6 + NaCl$
Contenido de Zirconio	4-10 %	4 %
Temperatura	800 °C	820 °C
Densidad de corriente	0,5-6 A/cm ²	5,3 A/cm ²
Voltaje de la celda	3-6 V	4-5 V

TABLA 2
Datos de los depósitos

SERIE	C	D1.1	D1.2
Metal en el depósito	14 % (9-20 %)	32 %	35 %
Eficiencia de corriente	28 % (20-37 %)	62 %	66%
Fracción <0,044mm	65 % (35-91 %)	12 %	25 %

En las últimas experiencias se llevó el baño hasta casi el agotamiento de $Zr(IV)$. En estas condiciones puede esperarse que disminuya la formación de fluoruros inferiores, y esto concuerda con la mayor facilidad de lavado de los depósitos; la pérdida de metal fue de alrededor del 4%.

El polvo se pastilló en una prensa hidráulica y se fundió en arco eléctrico bajo atmósfera de argón para obtener botones de metal consolidado, uno de los cuales aparece en la fotografía de la Figura 2.

FIGURA 2



5. RESULTADOS

Los depósitos de la serie C (con KCl) contuvieron entre 9 y 20% de metal, mientras que los de la serie D (con NaCl) contuvieron aproximadamente 1/3 de metal y 2/3 de sales del baño electrolítico. La eficiencia de corriente en la serie C varió entre el 20 y el 37%, y en la serie D, entre el 62 y el 66%. En la bibliografía aparecen dos trabajos comparables; en uno de ellos se presentan buenos resultados empleando electrolitos con KCl, en contradicción con nuestra experiencia; en el otro, empleando NaCl, los resultados son muy similares a los nuestros. En estos y otros trabajos, no se encuentran referencias a dificultades de lavado, ataques de partes de grafito ni aparición del efecto anódico.

En polvo obtenido fue de una granulometría bastante fina. La fracción que pasa por el tamiz de malla 325 (0,044 mm) varió entre el 35 y el 91% en la serie C, y entre el 12 y el 25% en la serie D. A pesar de esto, no se observó carácter pirofórico aún a 100 °C. Se observó que el tamaño disminuye cuando aumenta el contenido de ión fluoruro del baño.

En la Tabla 3 se muestra el contenido de impurezas metálicas del circonio obtenido, y el máximo de las especificaciones de las aleaciones zircaloy 2 y 4 (o el caso más desfavorable cuando difieren). Los datos se obtuvieron por análisis espectrográficos semicuantitativos excepto los de Al, Fe y Co, que se determinaron por absorción atómica.

El menor contenido de impurezas en el producto de la serie D podría atribuirse a la mayor experiencia acumulada en la operación de la celda.

No se cumplen las especificaciones para Al, B, Si y Pb. No puede descartarse una interferencia en el análisis de Pb, que no es muy seguro. Las otras impurezas podrían provenir de partículas desprendidas de los bloques de material refractario que aíslan térmicamente la parte superior del crisol, los cuales rozan uno con otro al subir y bajar los cátodos.

La pureza seguramente mejoraría empleando sales más puras (el K_2ZrF_6 empleado fue de pureza nuclear, pero el KCl y el NaCl fueron de grado técnico), mejorando el diseño del aislante y aumentando la escala de operación.

La Tabla 4 muestra el contenido de impurezas no metálicas y la especificación de las aleaciones zircaloy, en las

que no figura el flúor, pues este elemento está ausente en el proceso Kroll. Los dos datos que se dan de halógenos corresponden al polvo (o la especificación de la esponja) y al material consolidado (los halogenuros de circonio son volátiles y se eliminan durante la fusión).

TABLA 3
Impurezas metálicas (en ppm)

	C	D	Max. esp.
Al	2000	1400	75
B	50	50	0,5
Co	< 60	< 60	20
Cu	500	20-50	50
Cr	50-200	< 50 (D)	1300
Sn	200-500	50	12000
Fe	1000	900	2000
Mg	2-5	< 2 (D)	20
Mn	20-50	< 2 (D)	50
Mo	< 50 (ND)	< 50 (ND)	50
Nb	< 50 (ND)	< 50 (ND)	200
Ni	200-500	50	70
Pb	500-2000	200-500	130
Si	2000	200-500	120
Ta	< 500 (ND)	< 500 (ND)	200
Ti	50-200	50-200	50

TABLA 4
Impurezas no metálicas (en ppm)

	C	D1.1	D1.2	Max. esp.
F	1700-30	190-3	1300-9	-----
Cl	600-19	570-<2	350-<2	1300-20
O	8100		4500	1500
H	150		60	25
N	66		21	80

Se ha observado que el contenido de fluor es mayor cuando es más alta su concentración en el baño electrolítico. Se cumplen las especificaciones de cloro y nitrógeno pero no las de hidrógeno y oxígeno. Estas impurezas podrían provenir de la contaminación con material refractario y el insuficiente secado de las sales, ya que el diseño de la celda no permite efectuarlo al vacío.

6. CONCLUSIONES

El diseño de la celda electrolítica, con dos cámaras conteniendo sendos cátodos, que se desplazan sobre una platina, es diferente de los mencionados en la bibliografía, y ha dado buenos resultados. Quizá admitiría modificaciones que lo hicieran lo suficientemente hermético para poder secar la celda, con las sales en su interior, al vacío.

Se detectó el efecto anódico y se evaluó la máxima densidad de corriente anódica admisible para la geometría empleada en $0,25 \text{ A/cm}^2$.

El rendimiento obtenido empleando KCl fue bajo, en contradicción con datos bibliográficos. El obtenido con NaCl fue bueno y comparable al informado en la bibliografía.

En la bibliografía conseguida no se mencionan dificultades como las que hemos encontrado: efecto anódico, dificultad de lavado del polvo y deterioro de partes de grafito cuando se emplea KCl.

El polvo de circonio obtenido se puede manipular sin problemas, mientras que la esponja de magnesioterminia requiere cuidados por su carácter pirofórico.

Se ha obtenido metal de pureza muy cercana al grado nuclear, y se considera que la calidad mejorará con mayor experiencia de trabajo, algunas mejoras en el diseño de la celda y aumentando la escala de operación.

6.- BIBLIOGRAFIA

- G.W. Mellors y S. Senderoff; J. Electrochem. Soc., 113 (1), 60 (1966).
- M.A. Steinberg y Col.; Electrochem. Soc., 101 (2) 63 (1954).
- B.C. Raynes y col.; J. Electrochem. Soc., 102 (3), 137 (1955).
- J.C. Sehra y col.; Trans Soc. Adv. Electrochem. Sci. Technol., 12 (2), 69, (1977).
- G.M. Martínez; U.S. Bureau of Mines, RI 8125 (1976).
- P. Pint y S.N. Flengas; Trans.Inst. Min. Metall., Sect. C, 87, 29 (1978).
- G. Chauvin y col.; Rapport C.E.A. N° 679 (1957).
- G. Chauvin y col.; Rapport C.E.A. N° 850 (1958).
- A.V. Kovalevskii y col.; J. Non-ferrous Met., 24 (8), 72 (1983).
- A.N. Ogarev y col.; 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva. Vol. 4, p. 280, (1958).
- A.V. Kovalevskii y col.; J. Non-ferrous Met., 24 (9), 81 (1983).
- G.M. Martínez y D.E. Couch; Metall Trans. 3, 571 (1972)
- C. Decroly y R. Winand; J. Electrochem. Soc., 109 (5), 443 (1962).
- G.J. Kipouros y S.N. Flengas; J. Electrochem. Soc., 132 (5), 1087 (1955).