

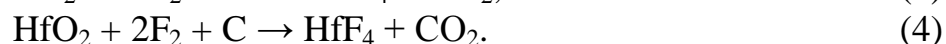
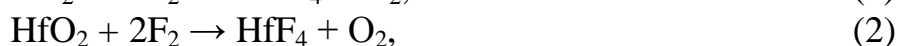
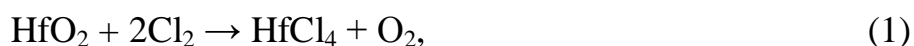
**О.Ю. ОЗЕРОВА, С.А. НАКОРЯКОВА,**  
**Г.Г. ТУЛЬСКИЙ,** докт. техн. наук, доцент

### **Обоснование технологии получения гафния из оксида гафния (IV)**

В производстве гафния развиваются преимущественно два направления: магнийтермическое восстановление четыреххлористого гафния с получением губчатого металла и электролиз фторгафната калия в хлоридно-фторидном электролите с получением порошка гафния. Однако эти методы не позволяют получить металлический гафний высокой чистоты, необходимый для его применения в атомной промышленности [1, 2].

Более перспективным следует считать те методы, при использовании которых можно получать металл нужных свойств и качества при минимальном числе переделов от гафнийсодержащего сырья до конечного продукта технологии. К числу таких методов относится электролиз галогенидных расплавов оксида гафния (IV). В результате электролиза на катоде формируются чешуйки гафния, имеющие чистоту большую, чем гафниевая губка при магнийтермическом восстановлении [3].

Для термодинамической оценки возможных путей переработки  $\text{HfO}_2$  с получением металлического Hf были проанализированы следующие процессы:



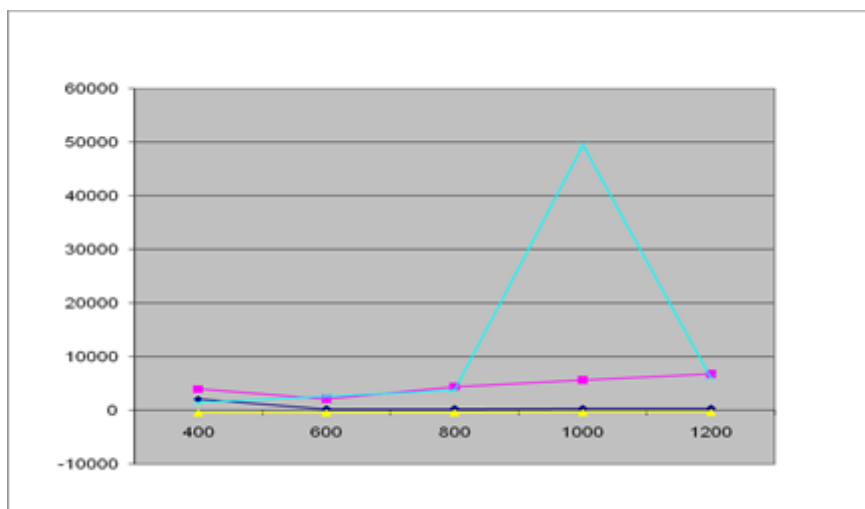
Проведенные расчеты показали, что при использовании для вскрытия  $\text{F}_2$  и  $\text{Cl}_2$  в диапазоне температур от 400 до 1200 К свободная энергия реакций (1) и (2) находятся в диапазоне от -434,268 до 380,516 кДж/моль и практически не зависят от температуры.

Введение углерода приводит к существенным изменениям энергии Гиббса для рассматриваемых процессов (3) и (4). С увеличением температуры энергия Гиббса имеет существенную зависимость от температуры, а так же имеет отрицательное значение, что говорит о возможности самопроизвольного протекания процесса (рис. 1).

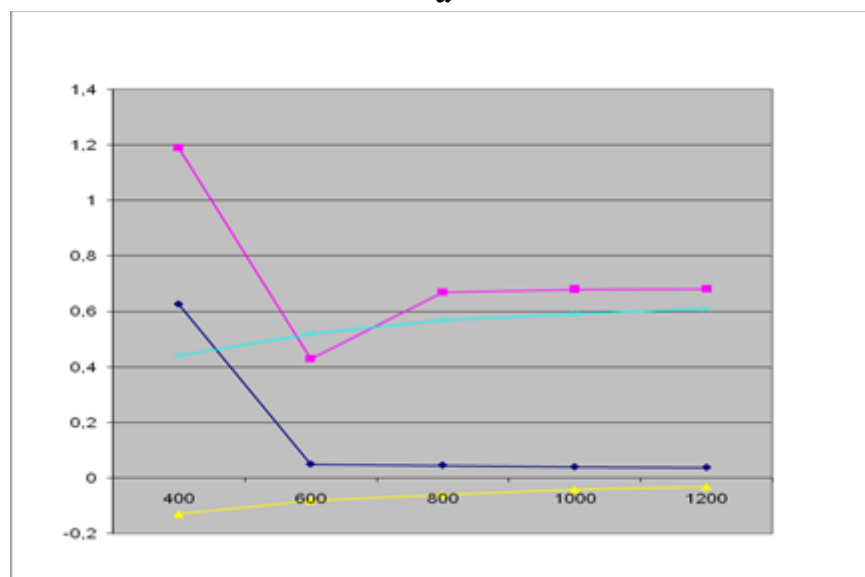
Полученные результаты также указывают на то, что нет принципиальной разницы между  $\text{Cl}_2$  и  $\text{F}_2$  при их использовании. Так как  $\text{Cl}_2$  характеризуется меньшей агрессивностью по отношению к конструкционным элементам установки для вскрытия  $\text{HfO}_2$ , для дальнейших исследований выбирается хлоридный электролит с добавкой углерода в виде активированного угля или сахара.

Зависимость логарифма константы реакции от температуры указывает на то, что для реакций (1) и (2) соотношение концентрации продуктов реакции к

исходным компонентам в диапазоне от  $-0,13$  до  $0,038$  не зависит от температуры и равняется 1. При протекании процессов в соответствии с уравнениями (3) и (4), добавка углерода приводит к сдвигу значений  $\lg K_p$  в сторону отрицательных значений в диапазоне температур  $400 \dots 1200$  К.



а



б

Рис. 1 –Зависимость энергии Гиббса (а) и  $\lg K_p$  (б) от механизма реакции: 1(1), 2(2), 3(3), 4(4).

**Список литературы:**

1. Карелин В.А. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов / В.А. Карелин, А.И. Карелин. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 221 с.
2. Коцарь М.Л. Получение высокочистых титана, циркония и гафния методом йодидного рафинирования в промышленных условиях / М.Л. Коцарь, О.Г. Моренко, М.Г. Штуца // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 3. – С. 332 – 340.
3. Кузнецов С.А. Электролитическое получение порошков гафния из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов / С.А. Кузнецов, С.В. Кузнецова // Расплавы. – 2012. – № 2. – С. 29 – 35.