

## ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРЦИРКОНАТА КАЛИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ ЩЕЛОКОВ

В. М. ВИТЮГИН, Н. Я. НЕГОДИНА, И. П. ОНУФРИЕНОК

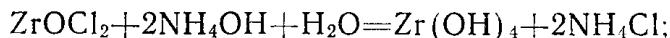
(Представлена проф. докт. хим. наук А. Г. Стромбергом)

Для использования циркония как конструкционного материала для ядерных реакторов необходима обязательная очистка его от гафния. Из известных способов очистки циркония от гафния в Советском Союзе наибольшее применение нашел способ разделения этих металлов кристаллизацией из растворов двойных фтористых солей [1]. Однако фторцирконатный способ имеет существенные недостатки. Вскрытие цирконового концентрата производится с помощью довольно дорогих реагентов (фторсиликата калия и хлорида калия). Спекание шихты при вскрытии цирконового концентрата сопровождается такими нежелательными явлениями, как чрезмерное оплавление и выделение фтористого водорода. Это затрудняет проведение процесса спекания в непрерывнодействующих вращающихся печах и создает антисанитарные условия труда.

В то же время в Советском Союзе успешно эксплуатируется известковый способ вскрытия цирконового концентрата [2]. При известковом способе вскрытия в качестве реагентов используются сравнительно дешевый мел и оборотный хлористый кальций. Спекание легко осуществляется в непрерывнодействующих вращающихся печах. После солянокислотного выщелачивания циркономелового спека получают растворы, насыщенные хлорокисью циркония.

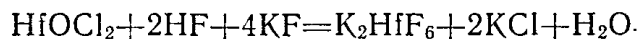
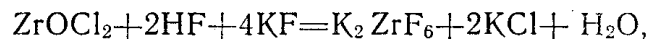
Учитывая сравнительную дешевизну вскрытия цирконового концентрата известковым способом рационально было бы получать растворы двойных фтористых солей циркония и гафния из солянокислых щелоков по следующей схеме [2].

Из солянокислых щелоков выкристаллизовывают хлорокиси циркония и гафния, растворяют их в воде и осаждают аммиаком гидроксиды циркония и гафния. Затем гидроксиды растворяют плавиковой кислотой и, наконец, добавляя фтористый калий, получают фтороцирконат и фторогафниат калия:



Таким образом, для перевода хлорокисей циркония и гафния в двойные фтористые соли требуются три реагента, и процесс осуществляется за три операции.

В настоящей работе предлагается способ получения фторцирконата и фторгафниата калия непосредственно из подкисленных плавиковой кислотой солянокислых щелоков при воздействии на них фтористого калия. При этом пройдут реакции по уравнениям:



Для экспериментальной проверки этого способа использовали в качестве исходных реагентов очищенную хлорокись циркония, фтористый калий марки «чда» и 40%-ную плавиковую кислоту.

Хлорокись циркония и фтористый калий растворялись в дистиллированной воде в соотношении Т:Ж=1:1,5. К раствору хлорокиси циркония был добавлен в 1,5 раза более расчетного количества 40%-ный раствор плавиковой кислоты, а затем при помешивании приливался небольшими порциями раствор фтористого калия в количестве на 6% более теоретического. Все операции велись при комнатной температуре. Полученные кристаллы один раз (деконтацией) были промыты водой и при нагревании около 90° растворены в дистиллированной воде. Раствор упаривался до 1/2 объема и охлаждался. Кристаллы отфильтровывались, высушивались в сушильном шкафу при  $t=105^\circ$  и анализировались.

Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав в %	Zr	K	F	Cl
Опытные данные	31,85	27,03	40,06	1,06
Расчетные данные	32,10	27,59	40,23	—

Выход фторцирконата в наших экспериментах составлял 85—90% от теоретического, но если маточный раствор пускать в оборот, то выход может быть увеличен.

Опытами показана принципиальная возможность получения фторцирконата и фторгафниата калия из водного раствора хлорокиси циркония, в одну стадию, с помощью фтористого калия и плавиковой кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Сажин и Е. А. Пепеляева. Мирное использование атомной энергии. Материалы международной конференции в Женеве, том. 8, 647, 1955.
2. А. Н. Зеликман, Г. В. Самсонов, О. Е. Крейн. Металлургия редких металлов, изд. 1954.