

熔盐电解精炼制备高纯钪工艺研究进展

贾雷, 严红燕, 李慧, 刘畅, 张帅

(华北理工大学冶金与能源学院 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 核能工业的快速发展, 所需钪的纯度越来越高, 简单的热还原法生产的金属钪不能满足人们的需求。现在熔盐电解精炼利用不同金属在阴极析出的电位不同进行电解精炼, 而电解所需的溶质 HfCl_4 、 K_2HfCl_6 、 K_2HfF_6 等, 熔盐体系的选取, 电解温度的设定, 溶质加入量和阴极电流密度及电解时间都对电流效率和产品纯度产生重要影响。选择合理的工艺参数对生产原子能级海绵钪有重要的意义。

关键词: 熔盐体系; 溶质加入量; 电解温度; 电解时间; 阴极电流密度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.006

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0033-06

高纯金属钪具有良好的热中子吸收能力和俘获面高达 $115 \times 10^{-28} \text{m}^2$, 在原子能工业有着重要的应用, 而现在用镁热还原法 (主反应方程式) 和电子束熔炼法得到的金属钪工艺复杂, 产品纯度低等问题已不适应经济发展的需求^[1-3]。目前, 熔融盐电解法制备和纯化金属钪是最有前途的方法之一, 熔盐电解精炼法可以对电子束熔炼和机械加工产生的钪废料进行回收精炼制备高纯度金属钪。现在人们已由实验室的理论研究在实际生产中生产出满足原子能工业要求钪的含量小于 2.1% 的原子能级海绵钪^[4-6]。

在工业生产中, 应考虑含钪原料、熔盐体系、

熔盐电解温度、电解时间、电解液中钪浓度和阴极电流密度对电解效率和金属钪纯度的影响。

1 精炼原理

钪是负电性的稀土金属, 对氢的溢出有较低的超电压, 目前制备高纯金属主要的方法就是熔盐电解精炼法。该法的原理就是在电解质中通直流电, 电性比钪正的元素如 Fe、Ni、Mo、V 等仍留在阳极上, 电性比钪负的元素如 Al、Si、Mg 等以离子形式进入电解质, 而在阴极析出精制的金属钪^[7], 常见的金属在酸性溶液中标准电极电位 (298K) 见表 1^[8]。

表 1 常见金属在酸性溶液中标准电极电位 (298K)

Table 1 Standard electrode potential of common metals in acidic solution (298K)

K	Ca	Na	Mg	Hf	Ti	Zr	Fe (II)	Ni	Mo	W	H+	Cu	Ag	Pt	Au
-2.93	-2.89	-2.71	-2.37	-1.72	-1.63	-1.55	-0.45	-0.26	-0.15	-0.12	0	0.34	0.80	1.2	1.69

熔盐电解法使用的阳极是烧结压块后的海绵粗钪, 阴极则使用相对于钪的惰性电极如: Fe、Mo 或 Pt 等, 熔盐体系一般选择卤化物体系或卤化物与氯化物的混合熔盐体系, 之所以这样选择是因为这种体系不但可以降低熔盐电解温度而且

对于降低难以去除的间隙杂质 (C、O、N) 等。熔盐电解精炼钪发生的电极反应如下^[9]:



收稿日期: 2018-09-15; 改回日期: 2018-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51674120、51874141); 河北省自然科学基金资助项目 (E2016209163, E2018209266); 河北省高等学校科学技术研究项目 (BJ2017050)

作者简介: 贾雷 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为冶金物理化学。

通讯作者: 严红燕 (1981-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为冶金物理化学, E-mail: xiaoniji@126.com

表中的常见金属在酸性溶液中的标准电极电位，在一定程度上反应了该金属还原性的强弱和在熔盐中电解还原的先后顺序。熔盐电解法使原料中的金属杂质含量如 Fe、Cr、Mg 等得到显著降低，但在实际生产中常配合电子束熔炼法一起使用去除低沸点，高饱和蒸气压和一些对于熔盐电解法不易去除 C、N、O 等气体元素^[10]。

2 工艺流程

在电解工艺进行之前，最为关键的一步就是关于钪盐的制备问题。目前人们所使用的钪盐 HfCl_4 、 K_2HfF_6 、 K_2HfCl_6 。熔盐电解精炼金属钪的最常用的电解质材料是 HfCl_4 ，制备方法一般是将 HfO_2 碳化、氯化可得到粗 HfCl_4 。再通过升华—氢还原法或者熔盐法，将粗 HfCl_4 进一步提纯，得到精 HfCl_4 。但 HfCl_4 在 $319\text{ }^\circ\text{C}$ 升华，在电解过程中电解质的挥发损失严重，电解效率较低。为获得电解产物较大，纯度较高的钪。柳旭^[11]以氯化钾和四氯化钪为原料按质量比为 1:2 配料，采用分开放料的加料方式，在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下，发生气—固反应 3 h 制备了熔盐电解精炼钪的电解质原料 K_2HfCl_6 。这种复合化合物在电解质中的稳定性要高于二元系化合物的稳定性。

陈泰亨^[12]采用电子束熔炼含钪 50% 的飞溅物，溶于氢氟酸，稀释，过滤，当温度提高到 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时，加入 5% 过量的 KF 溶液，保温温度缓慢冷却 48 小时得到了含钪 99.8% K_2HfF_6 无色透明晶体。叶章根^[13]则利用烧结法将摩尔比为 4:4:5 的 HfO_2 、 KCl 和 K_2SiF_6 混合球磨 4 h 后在 $670\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件下烧结了 4 h，得到的产物按固液比 1:7 加入 1% 的稀盐酸在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时浸出 2 h，取上层清液缓慢冷却，得到了 99.98% 的 K_2HfF_6 晶体。叶章根^[13]在实验室用使用石墨坩埚，在底部铺一层粗钪作为阳极料，把 KCl 、 NaCl 、 K_2HfF_6 按一定的配比混合均匀后在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h 后升温到 $750\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 用不锈钢棒第一次预电解 30 min 除杂第二次预电解脱水。熔盐预电解完成后，以 321 不锈钢棒作为

新的阴极开始正式电解精炼。电解精炼得到的金属钪提至冷却室中冷却至室温经酸洗、水洗、乙醇洗涤烘干后得到金属钪粉。实验室工艺流程见图 1。

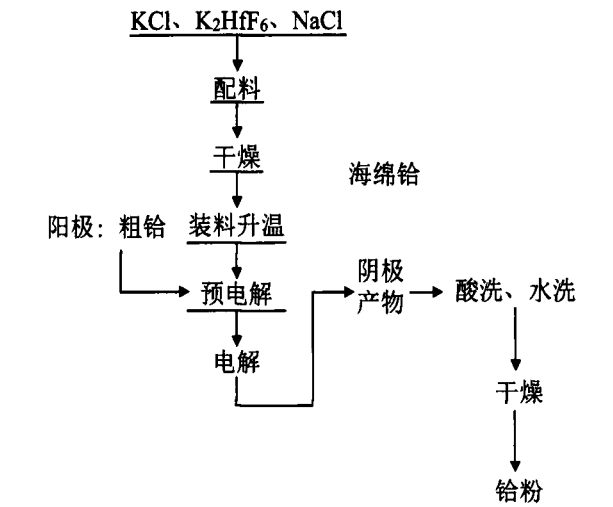


图 1 熔盐电解法精炼钪的工艺流程
Fig.1 Process flow for refining crucible by molten salt electrolysis

陈泰亨^[12]则在内加热的半封闭电解槽中做了半连续化工业生产，其阳极和阴极区域用隔板隔开，阴极区域用 $1.33\times 10^4\text{ Pa}$ 的压力保护，阳极区上加盖以供加料、取样、释放气体，阴极用不锈钢制成，连接转动轴，用刮刀清除阴极棒，在收集室进行收集阴极产品。阳极由石墨带孔的筐组成，里面放置粗钪进行了半连续化的工业化试验得到成分接近原子能级的钪粉。

3 制备工艺参数的影响

3.1 熔盐体系

熔盐体系的选择对熔盐电解精炼钪的电流效率、钪粉粒度及氧含量都有重要影响，确定合适的熔盐体系对研究钪粉的性质，对改善电解工艺，提高产品质量，制备粒度较大、产品质量较好的钪产品具有一定的指导意义。截止目前，熔盐电解精炼的研究一般利用 NaCl-KCl-HfCl_4 、 LiCl-KCl-HfCl_4 等挥发性较强的氯化物体系及 $\text{NaCl-NaF-K}_2\text{HfF}_6$ 等腐蚀性强的氟氯化物体系为电解质。

3.1.1 纯氯化物体系

熔盐体系中单独一种电解质存在时，体系的熔点较高，通常加入其他熔盐来降低体系的熔点。表 2 显示了常见的熔盐体系的组成配比和熔点信息。我们知道，对于一种物质，阴离子和阳离子半径的总和越小，熔点就越高。而对于二元体系而言，由于二元系熔融的时候，晶格之间排列的不再是紧密的排列方式，而是间隔排列，导致了离子半径小的物质组成的二元系体系的熔点更低。

由表中知 KCl-LiCl 体系的共熔点最低，但由

表 2 常见的氯化物体系配比和低共熔点

Table 2 Common chloride system ratios and eutectics

体系	组成 /%	熔点 /℃
NaCl-LiCl	27.0 ~ 73.0	553
NaCl-KCl	50.0 ~ 50.0	657
NaCl-CaCl ₂	47.1 ~ 52.9	494
NaCl-BaCl ₂	48.5 ~ 51.5	648
KCl-LiCl	58.0 ~ 42.0	348
KCl-CaCl ₂	75.0 ~ 25.0	615
KCl-BaCl ₂	55.0 ~ 45.0	655
NaCl-LiCl-KCl	1.8 ~ 57.4 ~ 40.8	357
NaCl-KCl-CaCl ₂	42.0 ~ 6.0 ~ 52.0	504
NaCl-KCl-BaCl ₂	33.0 ~ 39.0 ~ 28.0	542
NaCl-CaCl ₂ -BaCl ₂	35.75 ~ 46.75 ~ 17.5	454

于 LiCl 吸水性强，需要干燥的操作环境及强脱水处理，在实际中鲜有使用。而 KCl 及 NaCl 性质稳定，且比 LiCl、BaCl₂ 等经济易得，所以两者的混合盐常用作熔盐电解体系的电解质，下表总结不同体系的精炼效果。

含氧量是影响产品质量的主要因素，它对硬

表 3 氯化物体系铪的精炼效果

Table 3 Refinement effect of the chloride system

单位	体系	效果
美国 矿务局 ^[14]	90%NaCl-10%KCl- 7%HfCl ₄	夹盐率 10%， 硬度 139 ~ 163
	55%KCl-45%LiCl- 3%HfCl ₄	夹盐率 15%， 硬度 132 ~ 152
	55%NaCl-45%KCl- 9%K ₃ HfCl ₇	夹盐率 12%， 硬度 139 ~ 178
	100%NaCl-4.5%K ₂ HfF ₆	夹盐率 50%， 硬度 170
柳旭 ^[7]	50%NaCl-50%KCl- K ₂ HfCl ₆	氧的去除率 96.98%，氮的去 除率 55.45%
金刚砂 公司	KCl-BaCl ₂ -CsCl-HfCl ₄	杂质氧含量由 1600 ppm 降到 470 ppm，电流效率 90%

李国勋 ^[15]	5%KCl-95%NaCl- (0.5 ~ 1)-Hf ⁴⁺	电流效率 85%，沉 积速率大于 0.7kg/h 硬度 132-158HB，含 氧量由 1800ppm 降到 270ppm，电 流效率和回收率可达 75% 以上
	NaCl-KCl-K ₂ HfCl ₆	
桐原朝夫 ^[15]	10%NaCl-90%KCl- 低于 15%Hf ⁴⁺	由硬度为 300HB 降低到 150HB 以下

表 4 含氧量和硬度之间的关系

Table 4 Relationship between oxygen content and hardness

含氧量 /10 ⁻⁶	130	320	460	670	720	750	830
硬度 /HB	132	145	157	173	200	221	261

度起着决定性作用^[13]。由 NaCl-KCl-K₂HfCl₆ 有着挥发性低，价格低廉，性质稳定，便于操作的优点是现在研究最多的体系之一，柳旭^[16]也利用此体系研究了铪的电化学行为，结果表明，铪是经两步 Hf (IV) → Hf (II) → Hf 还原为铪，各步可逆且受扩散控制。

3.1.2 氯化物 - 氟化物混合体系

最早我国是用氯化物体系进行电解，但由于其电流效率低、易挥发、电解过程产生氯气等，后来添加氟化物进行电解^[17]，氟化物熔盐体系饱和蒸汽压低、电导率高、热中子吸收截面小、比热容大、电化学窗口宽、高温时稳定^[18]，同时在含有氟化物体系的混合盐中体系熔点得到降低，当熔盐的温度降低时，不但阴极得到的金属铪的在熔盐中的溶解量减少，耗能降低，而且可在一定程度上可以降低歧化反应，提高产品质量和纯度。

Sehra^[19]等在 NaCl-NaF-HfCl₄ 体系中，铪离子的浓度为 4.5%，阴极电流密度为 0.8 A/cm²，得到了氧含量由 0.69% 降到 0.0126% 的铪产品，电流效率为 60%，产品的硬度为 155 HB。Sharma^[20]则采用相同的体系、铪离子浓度和阴极电流密度在 860℃ 条件下电解在阴极得到光亮的树枝枝晶沉积物，电流效率高达 75%

我国继陈泰亨之后，叶章根和柳旭也分别采用 NaCl-KCl-K₂HfF₆ 体系精炼了金属铪。Chen Guang-Sen 等^[21]提出在低浓度氟化物的熔盐中还还原铈和铪的机理与较高的氟化物浓度有明显不同。

北京有色研究总院邱建杰^[22]在较低熔点为

表 5 氯、氟化物混合体系精炼的铪效果

Table 5 Effect of refining of chlorine and fluoride mixed system

单位	体系	效果
Sharma ^[21]	NaCl-KCl-NaF-HfCl ₄	效果不比 NaCl~NaF 体系
Sharma	NaCl-NaF-HfCl ₄	阴极沉积物为光亮树枝晶沉积物, 电流效率高达 75%
Sehra ^[19]	NaCl-NaF-HfCl ₄	脱氧率达 98%, 电流效率为 60%, 产品硬度为 155 HB
陈泰亨 ^[12]	NaCl-KCl-K ₂ HfF ₆	经电子束熔炼后达到原子能级标准
叶章根 ^[13]	NaCl-KCl-K ₂ HfF ₆	选择合理的电解工艺后电流效率达 68.3%
桐原朝夫 ^[15]	NaCl-KF-KCl	硬度由 300 HB 降低到 150 HB

1019 K 含氯化钠 70% 的体系中加入 30% 的 K₂ZrF₆ 配成熔盐体系,以海绵锆的边皮和地皮次品为原料,设置电解温度为 800℃,阴极电流密度为 1A/cm² 的条件下,电解效率高于 84%,产品锆的纯度在 99% 以上。

3.2 熔盐温度

电解温度的选择在很大程度上会影响电流效率及所得产品的颗粒大小。温度过高时电解质挥发严重,坩埚氧化严重,电解质中的高价离子发生歧化反应生成低价金属离子,电流效率低下^[23]。温度接近电解质熔点时粘度高,流动性差,扩散速率低,金属沉积困难。

柳旭^[7]从体系的压力、电解质的失重以及电流效率几个方面,确定在 NaCl-KCl-K₂HfCl₆ 熔盐中较佳精炼温度为 750~780℃。从 750℃ 开始,温度每上升 30℃,铪离子浓度降低 7 个百分点,当温度超过 810℃ 时 K₂HfCl₆ 的分压上升加快,电解质平均挥发损失 4%。当温度控制在 750~780℃ 下电解精炼的电流效率高达 82.92%。I.G.Sharma^[20]在 NaCl-NaF-HfCl₄ 体系中进行铪的电解精炼,加入 4.5% 可溶性铪做电解质,在 1133 K 的电解温度下和 0.8 A/cm² 的阴极电流密度下,得到 155 VP 硬度的电解铪产品,最大电流效率达 75% 的。A.Kononov^[24]等通过熔融盐电解获得的钽,铪和钽金属在纯度方面与其他生产方法进行比较,显示出在高温电解质中进行电解精炼生产高纯稀有

金属的优点。叶章根^[13]用 NaCl-KCl-K₂HfF₆ 体系,其中 NaCl: KCl=1:1 的摩尔比进行制备,加入不同含量的 K₂HfF₆ 做了热分析试验,发现在 650℃ 出现吸热峰,K₂HfF₆ 的加入降低了体系的熔化温度,电解时为保证电解质具有较好的导电性,流动性,和较低的粘度性质,电解温度应比热分析所测温度高 100℃,选择了 750℃ 作为电解温度。陈泰亨^[12]温度控制在 730±20℃,同样在 NaCl-KCl-K₂HfF₆ 的体系中进行了电解精炼的工业化试验。李国勋^[10]等选择电解质 NaCl-KCl-K₂HfCl₆ 体系在 825℃ 左右进行了研究。

3.3 电解质中铪浓度

K₂HfF₆ 的浓度对铪的电解精炼有重要的影响。K₂HfF₆ 的浓度较高熔盐挥发严重,原料利用率低,腐蚀设备。浓度较低时产生较大极化,槽电压增大,导致熔盐中 Na⁺、K⁺ 与 Hf⁴⁺ 同时放电,导致产物疏松、电流效率低下。

叶章根^[13]选摩尔比为 1:1 的 NaCl 和 KCl,分别加入了质量分数 5%、10%、20%、30% 的 K₂HfF₆,在温度为 750℃,阴极电流密度为 0.5 A/cm² 情况下,电解 3 h 进行了研究。发现 30% 熔盐流动性差,Hf⁴⁺ 络合离子扩散困难,5% 的熔盐电极产生极化,铪在阴极表面附着困难,弥散在电解质中,无法满足后续处理和分析需求。10% 熔盐所得样品中 Mo 元素含量稍高,并且分布不均且电流效率仅为 36.7%,而 20%K₂HfF₆ 的电解质精炼时的电流效率为 68.3%。从而确定了较佳的电解质 K₂HfF₆ 的加入量为 20%。柳旭^[25]也在摩尔比为 1:1 的 NaCl 和 KCl,加入了质量分数分别为 5%、10%、20%、25% 的 K₂HfCl₆,在温度为 750℃,阴极电流密度为 0.5 A/cm² 情况下,电解 3 h 进行了研究,发现电解体系的 K₂HfCl₆ 的初始浓度大于或等于 15% 时,电流效率趋于稳定,高达 80%,所得铪的形貌粗大,呈颗粒状表观粒度大于 200 μm。

3.4 阴极电流密度

电解阴极沉积物形成的过程包括晶核的形成和晶粒的长大。较低的电流密度可以形成粗大的块状颗粒,但是当电流密度提高时,反应速率加快,

择优取向生长,形成颗粒大的树枝状晶粒。当电流密度的进一步增大,形核占据主导地位,形成细小、形貌不规则的颗粒。叶章根^[13]采用熔盐 NaCl-KCl=1:1 摩尔配比,加入 20% 的 K_2HfF_6 ,用块状海绵铪作阳极料电解温度 750℃,电流密度分别为 0.3 A/cm²、0.5 A/cm²、0.6 A/cm²、1.2 A/cm² 和 1.6 A/cm² 电解 2 h。发现在电流密度小于 1.2 A/cm² 时,粒度分布在 80~150 μm,但是产品中铁含量偏高,当电流密度大于 1.2 A/cm² 时,粒度分布在 40~90 μm,阳极铁溶入电解质也会导致产品铁含量增高。当选用铪粉做阳极料时,由于铪粉含氧量较高与 Hf^{4+} 生成低价氧化物,电流密度小于 0.8 A/cm² 效果较好。柳旭^[25]采用熔盐配比 NaCl-KCl=1:1 摩尔比,加入 15% 的 K_2HfF_6 ,用块状海绵铪作阳极料电解温度 750℃,电流密度分别为 0.1 A/cm²、0.2 A/cm²、0.5 A/cm²、0.8 A/cm² 和 1.0 A/cm² 电解 2 h,发现电流密度在 0.5 A/cm² 情况下,电流效率高达 80.15%,而得到的金属铪产品粒度分布集中,颗粒均匀。

较大的电流密度虽说可以强化生产,但会引起电极极化,杂质析出的风险,减小电流密度会影响产量。因此,需根据具体使用的阳极材料设置阴极的电流密度,以实现经济效益的最大化。

3.5 电解时间

叶章根^[13]用熔盐配比 NaCl-KCl=1:1 摩尔比,加入 20% K_2HfF_6 ,采用压块烘干的铪粉做阳极,电解温度 750℃,电流密度为 0.5 A/cm²,分别电解了 3 h、5 h 和 10 h。发现电解 10 h 其纯度更高,获得了 99.97% 的高纯金属铪。电解时间增长,产品纯度越好,铪粉中铁、硅、铝等杂质含量有所减少,分离提纯效果也好。但长时间电解铪在阴极富集,与阳极间的极距减小造成短路,此外熔盐也会蒸发,需要补充熔盐和更换阴极。

4 熔盐电解法的优点及难点

熔盐电解精炼法制备金属铪具有厂区建设成本低、电解材料易得、工艺参数易控制、所得产

品质量稳定等得天独厚优势,在制备工业上占有一席之地。美国、法国等过国家起步较早,研究较为深入,我国关于铪的制备和精炼问题发展较为滞后加之国外技术垄断,我们还有许多技术壁垒需要攻克。如:(1)铪属于难熔金属,熔点较高,难以寻找到耐如此高温的电解槽,而且当金属铪出炉时以固态形式存在,夹盐率高导致的铪产品氧含量高的问题。(2)铪元素拥有多种化合价,存在中间价态铪反复电解,电流效率低下的问题。

(3)二元含铪的氯化物电解质,在高温下不稳定易挥发,造成铪的回收率低。目前,选择稳定的三元电解质及控制合理的铪浓度、阴极电流密度可提高金属回收率。(4)难以寻找到在高温下熔盐体系稳定且在阴极可以得到尺寸较大的铪晶体的合适含铪电解质。

就以上问题,目前选择合适的电解质,合理的阴阳极电流密度,电解温度和熔盐中铪的浓度可以在很大程度上解决夹盐率高,金属回收率和电解效率低的问题,而得到产品中含氧量较高的问题则需要碘化精炼和电子束熔炼等联合精炼的手段加以解决。

5 展望

通过以上综合分析了铪盐种类,熔盐体系、电解质中铪浓度、电解温度、阴极电流密度及电解时间对熔盐电解法制备金属铪的产品形貌,产品质量,电流效率的影响。目前试验条件下应用较好的是在熔盐配比摩尔比 NaCl:KCl=1:1 的 K_2HfF_6 -NaCl-KCl 电解质中,配以铪浓度为 20% 的 K_2HfF_6 的在 750℃ 进行电解,而阴极电流密度则要根据阳极料的差异具体分析,当选用铪粉做阳极时,电流密度在 0.8 A/cm² 左右,而用块状海绵铪作阳极时,电流密度在 0.5 A/cm² 时电流效率较高,关于电解时间要根据实际电解条件和经济效益进行选择。现如今,熔盐电解精炼已对镁热法制备海绵铪产生的低纯度铪废料进行了精炼,得到原子能级海绵铪。

参考文献：

- [1] 熊炳昆. 金属铪的制备及应用 [J]. 稀有金属快报, 2005(5): 46-47.
- [2] Hafnium powder production processes[J]. E. L. Dzidziguri, E. A. Salangina, E. N. Sidorova. Russian Metallurgy (Metally). 2010 (9)
- [3] 田丽森, 尹延西, 胡志方, 等. 高纯金属铪制备技术研究进展 [J]. 矿冶, 2014, 23(2): 49-54, 58.
- [4] 罗新文, 罗方承. 铪材料性质、应用、生产技术与发展前景 [J]. 江西冶金, 2009, 29(4): 39-41, 48.
- [5] 谢珊珊, 李慧, 梁精龙, 等. 金属铪的制备工艺 [J]. 热加工工艺, 2017, 46(6): 36-38.
- [6] The metallurgy and functional properties of hafnium[J]. Roland Tricot. Journal of Nuclear Materials. 1992, 189(3): 277-288.
- [7] 柳旭, 李国勋, 宋波, 等. $KCl-NaCl-K_2HfCl_6$ 体系中熔盐电解精炼铪的研究 [J]. 矿冶, 2014, 23(4): 56-59, 64.
- [8] Mjallazzo, G., Caroli, S. Tables of Standard Electrode Potentials[M]. Wiley, 1978.
- [9] 蔡艳青. 氟化物熔盐中铪的氯化过程及阳极溶解研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- [10] 王鹏. 电子束熔炼提纯金属铪的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [11] 柳旭, 王鑫, 彭家庆, 等. 氟铪酸钾的制备及表征 [J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(2): 450-454.
- [12] 陈泰亨. 熔盐电解精炼铪 [J]. 上海金属有色分册, 1990, 11(3): 11-14.
- [13] 叶章根. 熔盐电解精炼铪的电化学机理及工艺研究 [D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2012.
- [14] Smirnov M V, Komarov V E, Baraboshkin A N. Lovedenie cirkonii n gafbiia pri elektroliee sikevyh rasplavov[J]. Trudy Institute Elektrohimi, 1961(2): 23-27.
- [15] 李国勋. 熔盐电解精炼海绵铪制取可锻性铪的研究 [R]. 北京: 北京有色金属研究总院, 1966.
- [16] Xu Liu, Yan-Ke Wu, Song Chen, Bo Song, Li-Jun Wang. Electrochemical reduction behavior of $Hf(IV)$ in molten $NaCl-KCl-K_2HfCl_6$ system[J]. Rare Metals, 2016, 35(08): 655-660.
- [17] 刘柏禄. 稀土金属熔盐电解技术进展 [J]. 世界有色金属, 2009(12): 75-76.
- [18] 宗国强, 肖吉昌. 氟化物熔盐的制备及其应用进展 [J]. 化工进展, 2018, 37(7): 2455-2472.
- [19] Sehra J C, Vijay P L, Gupta C K. Preparation of zirconium and hafnium metal powders using fused salt electrolysis[J]. High Temperature Materials and Process, 1995, 14(2): 115-120.
- [20] Sharma I G, Gupta C K. Studies on electrorefining of calciothermic hafnium [J]. Journal of Nuclear Materials, 1978, 74: 19-26.
- [21] Electrochemical studies of zirconium and hafnium in alkali chloride and alkali fluoride-chloride molten salts[J]. Chen Guang-Sen, Masazumi Okido, Takeo Oki. Journal of Applied Electrochemistry. 1990 (1)
- [22] 邱建杰, 陈松, 吴延科, 等. 熔盐电解精炼铪的工艺研究 [J]. 稀有金属, 2011, 35(01): 78-82.
- [23] 刘伟元. 影响铝电解电流效率的原因与影响程度研讨 [J]. 世界有色金属, 2016(11): 15-16.
- [24] A. Kononov, S. Kuznetsov, E. Polyakov. Electrorefining in molten salts - an effective method of high purity tantalum, hafnium and scandium metal production[J]. Journal of Alloys and Compounds, 199, 218(2): 173-176.
- [25] 柳旭. 氟盐体系中电解精炼铪的工艺研究 [J]. 有色金属与稀土应用. 2015, 4, (1)-18.

Preparation and Refining of Metal hafnium

Jia Lei, Yan Hong Yan, Li Hui, Liu Chang, Zhang Shuai

(Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: With the rapid development of the nuclear energy industry, the purity of the required ruthenium is getting higher and higher, and the metal ruthenium produced by the simple thermal reduction method cannot meet the needs of people. Now molten salt electrolytic refining uses different metals to conduct electrolytic refining at different potentials in the cathode, and the solute $HfCl_4$, K_2HfCl_6 , K_2HfF_6 , etc. required for electrolysis, the choice of molten salt system includes pure chloride system and chloride and fluoride mixed system. The selection of reasonable process parameters is of great significance for the production of atomic energy sponges.

Keywords: Hafnium refining; Molten salt system; Rlectrolysis temperature; Current density