

VII. ФІЗИЧНА ХІМІЯ РОЗПЛАВІВ ТА РОЗЧИНІВ

УДК 54-128:546:546.27+546.831

В. В. Бугаєнко, М. В. Бірюкова

ВЗАЄМОДІЯ СОЛЕЙ У СИСТЕМІ $\text{NaCl-KAlF}_4\text{-KBF}_4$

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С. Макаренка

Методами термічного фазового та рентгенофазового аналізу досліджена плавкість підсистем псевдопотрійної системи $\text{NaCl - KAlF}_4 - \text{KBF}_4$. Встановлено факт хімічної взаємодії компонентів та її вплив на термічну стійкість та температуру плавлення сольових сумішей.

Ключові слова: діаграма плавкості, тетрафлуорборат, тетрафлуоралюмінат, сольовий розплав.

Вступ. Флуорвмісні іонні розплави використовуються у кольоровій металургії як електроліти, іонні розчинники, рафінуючі та модифікуючі флюси. Найчастіше застосовують саме багатокомпонентні сольові або оксидно - сольові суміші з метою отримання сукупності оптимальних фізико-хімічних властивостей, таких як: температура плавлення, розчинність оксидів, електропровідність, густина, в'язкість, термічна стійкість та інші. З попередніх досліджень розплавів відомо, що введення у сольові суміші комплексних солей істотно покращує розчинність оксидів металів у розплаві.

Легіювання алюмінієвих сплавів бором, титаном, цирконієм, магнієм та деякими іншими металами покращують їх фізико-хімічні властивості та експлуатаційні можливості.

Економічно вигідним був би процес отримання алюмо-борних лігатур при первинному отриманні алюмінію безпосередньо при електролізі кріоліт-глиноземних розплавів. Але спроби введення сполук бору у електроліт алюмінієвого виробництва у формі оксиду бору, тетрафлуорборатів натрію і калію, тетраборатів натрію [3] не дали позитивних результатів у зв'язку з термічною нестійкістю сполук бору та хімічною взаємодією солей при високій температурі.

Представляє теоретичний і практичний інтерес отримання низькоплавких сольових сумішей з можливими термостійкими властивостями за участю хлоридів, флуоралюмінатів і флуорборатів калію і натрію. Ці розплави перспективні для використання у кольоровій металургії в якості флюсів і електролітів.

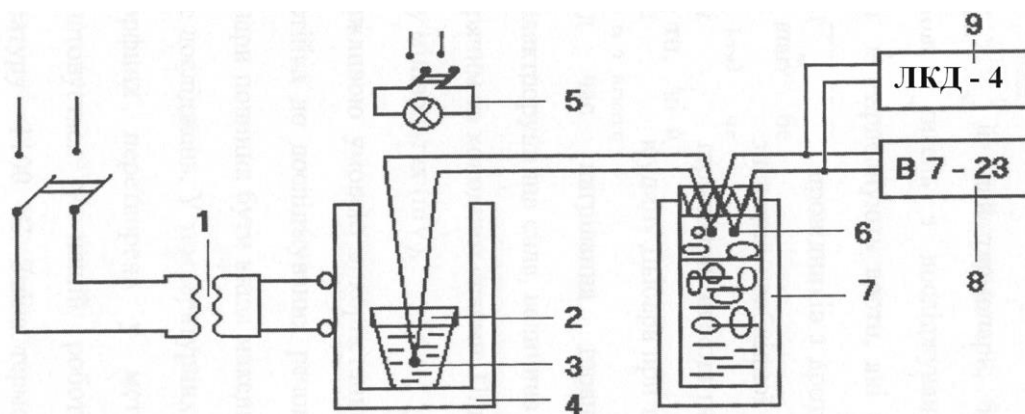


Рис. 1. Схема установки для термічного фазового аналізу: 1 – ЛАТР; 2 – тигель з розплавом; 3 – гарячий спай термопар; 4- електропіч; 5 – освітлювач; 6 – холодний спай термопар; 7 – посудина Дьюара; 8 – цифровий мілівольтметр; 9 – прилад ЛКД-4.

Виклад основного матеріалу. Значний інтерес представляє псевдопотрійна сольова система $\text{NaCl} - \text{KAlF}_4 - \text{KBF}_4$, яка є окремим внутрішнім перетином у призмі складу взаємної четвертої системи $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-, \text{AlF}_4^-$.

Експериментальне дослідження складових діаграми плавкості системи $\text{NaCl} - \text{KAlF}_4 - \text{KBF}_4$ здійснювали методами термічного фазового аналізу і рентгеновазового [4, 6]. Установка для термічного фазового аналізу (рис.1.) складається з: ЛАТРа (лабораторного автотрансформатора), електричної печі опору шахтного типу, платино-платинородієвої термопар, посудини Дьюара, цифрового мілівольтметра В 7-23, освітлювача, платинового тигля, приладу ЛКД-4.

До складу псевдопотрійної системи входять три подвійні підсистеми $\text{NaCl} - \text{KBF}_4$, $\text{NaCl} - \text{KAlF}_4$, $\text{KBF}_4 - \text{KAlF}_4$, дві з яких фактично є діагональними розрізами потрійних взаємних систем $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-$ і $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{AlF}_4^-$ відповідно. Система $\text{NaCl} - \text{KBF}_4$ досліджена раніше на кафедрі хімії СумДПУ ім. А.С.Макаренка [1]. Система $\text{KBF}_4 - \text{KAlF}_4$ досліджена Мартинюком О.О. і представлена у магістерській роботі (кафедра хімії та МНХ СумДПУ ім. А.С.Макаренка. – 2013).

Система $\text{NaCl} - \text{KAlF}_4$ досліджена нами методами візуально-політермічного аналізу та запису кривих охолодження і нагріву (табл.1).

Таблиця 1

Експериментальні дані системи $\text{NaCl} - \text{KAlF}_4$

Вміст NaCl мол, %	20	30	40	50	60	65	70	80
$T_{\text{поч.кр.}}^{\circ\text{C}}$	559	557	570	582	576	585	605	670
$T_{\text{к.кр.}}^{\circ\text{C}}$	520	527	529	520	519	521	526	522

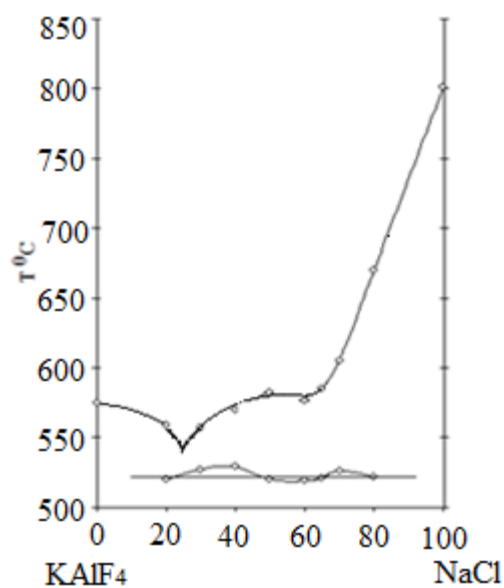


Рис. 2. Діаграма плавкості системи $\text{KAlF}_4 - \text{NaCl}$

На рис. 2 представлена діаграма плавкості системи $\text{NaCl} - \text{KAlF}_4$, яка не є простою евтектичною, а має три гілки лінії ліквідус (початку кристалізації фаз). У зв'язку із складним характером лінії ліквідус нами був виконаний рентгенофазовий аналіз (метод порошків) (рис.3).

За даними рентгенофазового аналізу встановлено присутність в затверділих зразках сполуки $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хіоліт), що свідчить про хімічну взаємодію у розплаві за рівнянням:



Діаграму плавкості (поверхню ліквідус) псевдопотрійної системи $\text{NaCl}-\text{KAlF}_4-\text{KBF}_4$ можна побудувати за даними термічного

фазового аналізу шляхом систематичного вивчення плавкості внутрішніх політермічних розрізів. Але спроба виконати такі експериментальні вимірювання для розрізу $(0,5\text{NaCl} + 0,5\text{KAlF}_4) + \text{KBF}_4$ привела до висновку, що

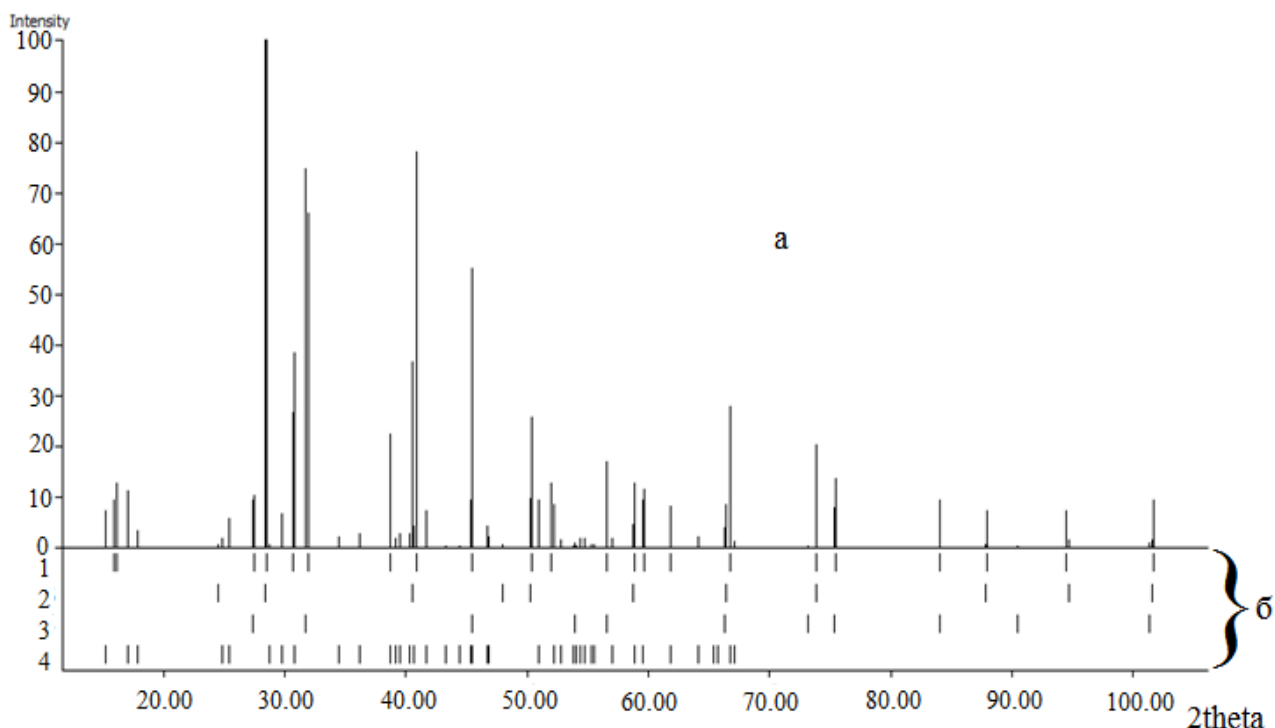
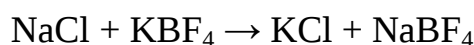


Рис. 3. а – Штрих-рентгенограма зразку затверділого сплаву 50мол% NaCl + 50мол% KAlF_4 ; б – Штрих-рентгенограма - 1 - сплаву 50мол% NaCl + 50мол% KAlF_4 ; 2 - KCl ; 3 - NaCl ; 4 - $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$.

при утворенні рідкої фази при досить низьких температурах $434 \div 450$ °C спостерігається різке збільшення газовиділення з розплаву з подальшим зменшенням кількості рідкої фази та утворенням тугоплавких компонентів. Це веде до суттєвої втрати маси та підвищення температури плавлення суміші. Таким чином, при атмосферному тискові дослідити плавкість цієї системи неможливо внаслідок нерівноважних умов.

Ймовірно допустити, що в результаті реакцій йонного обміну у цій багатокомпонентній системі утворюється нестійка при атмосферному тискові сполука - NaBF_4 [5].

Утворення NaBF_4 підтверджується термодинамічними розрахунками рівняння йонного обміну:



Нижче наведено розрахунок ізобарно-ізотермічного потенціала реакції:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H^0_{\text{реак.}} = \sum (n\Delta H^0_{\text{прод.реак.}}) - (m\Delta H^0_{\text{вих.реч.}})$$

$$\Delta S^0_{\text{реак.}} = \sum (n\Delta S^0_{\text{прод.реак.}}) - (m\Delta S^0_{\text{вих.реч.}})$$

$$\Delta H^0_{\text{реак.}} = (\Delta H^0_{\text{KCl}} + \Delta H^0_{\text{NaBF}_4}) - (\Delta H^0_{\text{NaCl}} + \Delta H^0_{\text{KAlF}_4})$$

$$\Delta S^0_{\text{реак.}} = (\Delta S^0_{\text{KCl}} + 2\Delta S^0_{\text{NaBF}_4}) - (\Delta S^0_{\text{NaCl}} + 7\Delta S^0_{\text{KAlF}_4})$$

$$\Delta H^0_{\text{реак.}} = ((-1844,725) + (-436,47)) - ((-411,1) + (-1884,055)) = 14,27$$

кДж/моль

$$\Delta S^0_{\text{реак.}} = (145,310 + 82,73) - (72,43 + 133,888) = 21,722 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} =$$

2,1722 кДж/моль * K

$T^0\text{C} = 434^0$, що в кельвінах становить 707 K.

$$\Delta G = (-14,27 \text{ кДж/моль} - ((2,1722 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}) * 707 \text{ K})) = -29817,454$$

кДж/моль.

Велике від'ємне значення потенціала Гіббса свідчить, що хімічний процес йде у бік утворення натрію тетрафлуорборату.

У зв'язку з неможливістю експериментального вивчення поверхні ліквідус (плавкості) псевдопотрійної системи, нами був залучений метод розрахункового визначення низькоплавких складів у потрійних системах [2] (табл. 2.).

Для розрахунку мольної концентрації компонентів у потрійній системі застосовуються наступні формули:

$$X_1 = (K_{12}C'_1 + K_{13}C'''_1) * \frac{1}{\sum K}$$

$$X_2 = (K_{23}C''_2 + K_{12}C'_2) * \frac{1}{\sum K}$$

$$X_3 = (K_{23}C''_3 + K_{13}C'''_3) * \frac{1}{\sum K}$$

Таблиця 2

**Вихідні дані для розрахунку потрійної точки у системі
NaCl – KAlF₄ – KBF₄**

$T_{12} = 555\text{ }^{\circ}\text{C}$	$C'_1 = 50\text{ мол\%}$	$C'_2 = 50\text{ мол\%}$
$T_{23} = 480\text{ }^{\circ}\text{C}$	$C''_2 = 34\text{ мол\%}$	$C''_3 = 66\text{ мол\%}$
$T_{13} = 468\text{ }^{\circ}\text{C}$	$C'''_1 = 35\text{ мол\%}$	$C'''_3 = 65\text{ мол\%}$
$T_E = 434\text{ }^{\circ}\text{C}$		

де, 1, 2, 3 номери компонентів (0,5NaCl + 0,5KAlF₄), KAlF₄, KBF₄ відповідно; X_1, X_2, X_3 – концентрації відповідних компонентів в потрійній системі; $\sum K = K_{12} + K_{23} + K_{13}$; T_E – температура плавлення потрійної евтектики; T_{12} і $(C'_1 + C'_2)$ – температура плавлення і концентрації першого і другого компонентів температурного мінімуму системи (0,5NaCl + 0,5KAlF₄) - KAlF₄; T_{23} і $(C''_2 + C''_3)$ – те ж для другого і третього компонентів евтектики системи KAlF₄ - KBF₄; T_{13} і $(C'''_1 + C'''_3)$ - те ж для першого і третього компонентів евтектики системи (0,5NaCl + 0,5KAlF₄) - KBF₄.

Визначення складу потрійної точки проведено з урахуванням (як координатного трикутника) даних термічного фазового аналізу трикутника, вершинами якого є (0,5NaCl + 0,5KAlF₄), KAlF₄, KBF₄.

За результатами розрахунків потрійна низькоплавка точка містить (мол%): 24,7 суміші (0,5NaCl + 0,5KAlF₄), 20,4 - KAlF₄ і 54,9 - KBF₄ та має температуру плавлення 434 °C.

На основі розрахунків та експериментальних даних нами побудована прогнозована діаграма плавкості системи NaCl – KAlF₄ – KBF₄ (рис.4.), яка має реально відображати взаємодію компонентів в герметичних рівноважних умовах під тиском трифлуориду бору, виділення якого має місце при термічному розкладанні флуорборатів.

Висновки. Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено факт хімічної взаємодії компонентів у псевдо потрійній системі NaCl – KAlF₄ – KBF₄, яка впливає на плавкість і термічну стійкість сольових сумішей.

Побудована діаграма плавкості псевдоподвійної системи NaCl – KAlF₄. Розрахований склад та температура потрійної точки та прогнозована для герметичних умов діаграма плавкості псевдо потрійної системи NaCl – KAlF₄ – KBF₄.

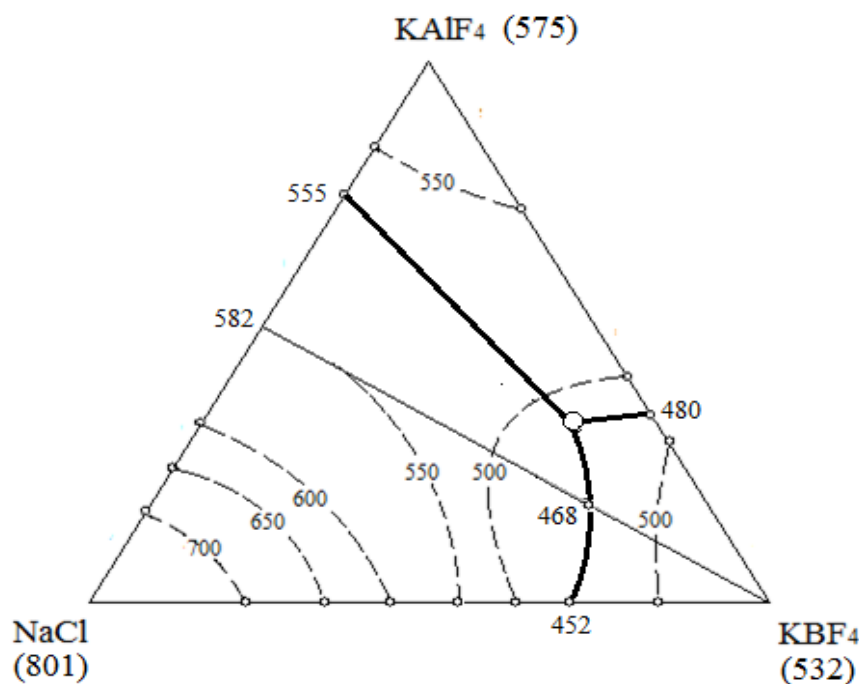


Рис. 4. Діаграма плавкості псевдопотрійної системи NaCl – KAlF₄ – KBF₄

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бугаєнко В.В. Діаграми плавкості потрійних взаємних сольових систем $K^+, Na^+ || BF_4^-, F^-$ та $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-$ [Текст] / В.В. Бугаєнко, Г.Я. Касьяненко. – Суми: Слобожанщина, 1997. с. 11 – 17 с.
2. Бугаєнко В.В. Прискорений метод розрахунку складу низько плавких багатокомпонентних сольових сумішей [Текст] / В.В.Бугаєнко - Суми: Слобожанщина, 1997. С. 4–8.
3. Кримов А.П. Взаимодействие борного ангидрида с расплавленным криолитом [Текст] / А.П. Кримов, В.В. Бугаєнко, В.В. Нерубашенко, Р.В. Чернов // Электрохимические и термодинамические свойства ионных расплавов. – К.: Наукова думка, 1977. – С. 69-71.
4. Кузнецова Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ: Методические указания [Текст] / Г.А. Кузнецова – Иркутск, 2005. – 28 с.
5. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений [Текст] / И.Г.Рысс – М. - 1956 – 433 с.
6. Трунин А.С. Визуально-политермический метод [Текст] / А.С.Трунин, Д.Г. Петрова–Куйбышев: КАМ, 1977. – 90 с.

РЕЗЮМЕ

В.В. Бугаєнко, М.В. Бирюкова. Взаимодействие солей в системе NaCl – KAlF₄ – KBF₄.

Методами термического фазового и рентгенофазового анализа исследована плавкость подсистем псевдотройной системы NaCl – KAlF₄ – KBF₄. Установлено факт химического взаимодействия компонентов, которое влияет на термическую стойкость и температуру плавления солевых смесей.

Ключевые слова: диаграмма плавкости, тетрафторборат, тетрафторалюминат, солевой расплав.

SUMMARY

V.V. Buhaenko, M.V. Birukova. Interaction of salts in the system NaCl – KAlF₄ – KBF₄.

Melting salts investigated of sub-system in the pseudo-ternary system NaCl – KAlF₄ – KBF₄ methods of thermal phase and x-ray analysis. The fact of the chemical interaction of components and her influences on thermal melting and temperature of melting salts mixtures.

Key words: Phase diagram, tetrafluoroborate, tetrafluoraluminium, salt melts.