

УДК 541.123

В. В. Бугаснко, О. О. Мартинюк

## НИЗЬКОПЛАВКІ ФЛУОРВМІСНІ РОЗЧИННИКИ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

*Методами термічного фазового аналізу та розрахунковими методами досліджена плавкість солей у потрійній системі KCl-KBF<sub>4</sub>-KAlF<sub>4</sub>. Визначено склад низькоплавких сольових сумішей. Досліджена температурна залежність розчинності оксиду алюмінію в отриманих сольових розплавах та вплив хімічного складу сольової суміші на розчинність оксиду алюмінію.*

**Ключові слова:** *сольовий розплав, евтектика, політерми розчинності оксидів, фазовий аналіз, діаграма плавкості.*

**Вступ.** За сучасними уявленнями про взаємодію оксидів металів із сольовими розплавами процес розчинення оксиду залежить від властивостей оксиду, сольового розплаву-розчинника та часто супроводжується хімічною взаємодією. Дані про розчинність оксидів металів в сольових розплавах важливі для технології електromеталургійних процесів [3]. В алюмінієвому виробництві розчинність оксиду алюмінію в розплавленому Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> складає близько 10 мас. % (при 960 °С), і цього достатньо для успішного ведення електролізу.

В попередніх дослідженнях [4] нами встановлена висока сумісна розчинність оксидів алюмінію та цирконію в евтектичному розплаві KBF<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>-KCl. При 770 °С розчинність даних оксидів складає 18 мол. % в даному розплаві. Можливою причиною аномально високої розчинності оксидів у потрійній евтектиці системи KBF<sub>4</sub>-KCl-K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> є хімічна взаємодія KBF<sub>4</sub> з оксидами в умовах йонного розплаву та утворення продуктів реакції (KAlF<sub>4</sub>) з невисокими температурами плавлення. Але за результатами минулорічних досліджень не вдалося встановити, яка саме з речовин в багатокомпонентній системі позитивно впливає на розчинність оксидів металів в даній системі.

З метою встановлення причин високої розчинності оксиду алюмінію, впливу хімічного складу сольової суміші на розчинність були досліджені політерми розчинності Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кількох сольових сумішах потрійної системи KCl-KBF<sub>4</sub>-KAlF<sub>4</sub>. Необхідною умовою проведення запланованих досліджень було з'ясування характеру взаємодії солей у потрійній системі та побудова діаграми плавкості потрійної системи.

**Матеріали та методи досліджень.** Як вихідні речовини ми використали Калій хлорид KCl (ч.д.а.), Калій тетрафлуороборат KBF<sub>4</sub> (ч.), Алюміній оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ч.) та Калій тетрафлуороалюмінат KAlF<sub>4</sub>, який був синтезований за реакцією  $KF + AlF_3 \rightarrow KAlF_4$  при температурі 550-650 °С [6].

При виконанні дослідження нами були використані наступні методи: термічний фазовий аналіз (дослідження бінарної та потрійної сольових систем, одержання політерм розчинності оксидів), термогравіметрія, прискорений метод розрахунку складу низькоплавких багатокомпонентних систем.

**Результати та їх обговорення.** Потрійна система  $\text{KCl-KBF}_4\text{-KAlF}_4$  є частиною багатокомпонентної системи  $\text{KBF}_4\text{-KAlF}_4\text{-K}_2\text{ZrF}_6\text{-KCl-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , яку слід розглядати як перспективну для отримання порошків  $\text{Al-Zr}$  шляхом електролізу низькоплавких оксидно-сольових розплавів. В попередніх роботах нами з'ясовано позитивний вплив комплексних флуорвмісних сполук на розчинність оксидів металів [5].

Дві бінарні підсистеми потрійної системи  $\text{K} | \text{BF}_4^-, \text{AlF}_4^-, \text{Cl}^-$  вивчені раніше [1,7], і діаграми плавкості являють собою прості евтектичні системи (рис. 1. а, б).

Система  $\text{KBF}_4 - \text{KAlF}_4$  раніше не досліджувалась. Нами вивчена плавкість цієї системи методами візуально-політермічного аналізу з візуальною реєстрацією температури початку кристалізації та визначення положення лінії солідус шляхом запису кривих температура-час (таблиця).

Особливістю даного дослідження є термічна нестійкість  $\text{KBF}_4$  при атмосферному тиску. Часткове розкладання цієї комплексної сполуки спостерігається в момент плавлення. В подальшому дво- або трикомпонентний розплав випаровується в залежності від температури аналогічно іншим стабільним солям.

В даній системі можлива взаємодія за рівнянням:

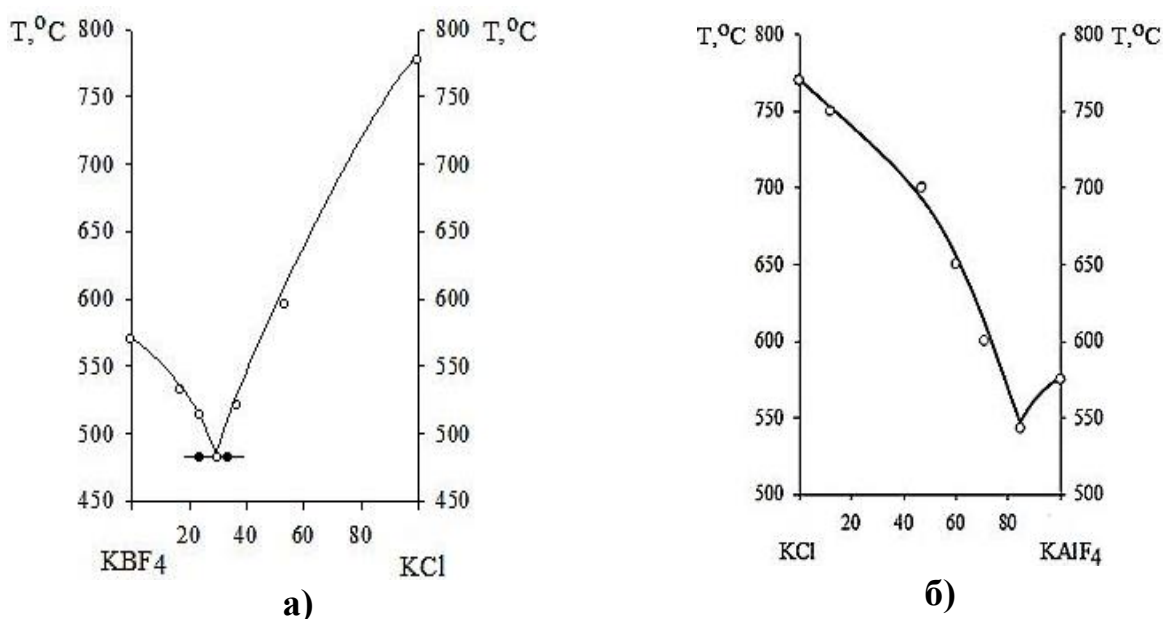
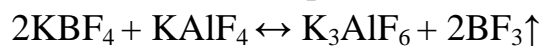


Рис. 1. Діаграми плавкості систем: а)  $\text{KBF}_4\text{-KCl}$ ; б)  $\text{KCl-KAlF}_4$ .

**Плавкість сольових сумішей системи  $\text{KBF}_4\text{-KAlF}_4$**

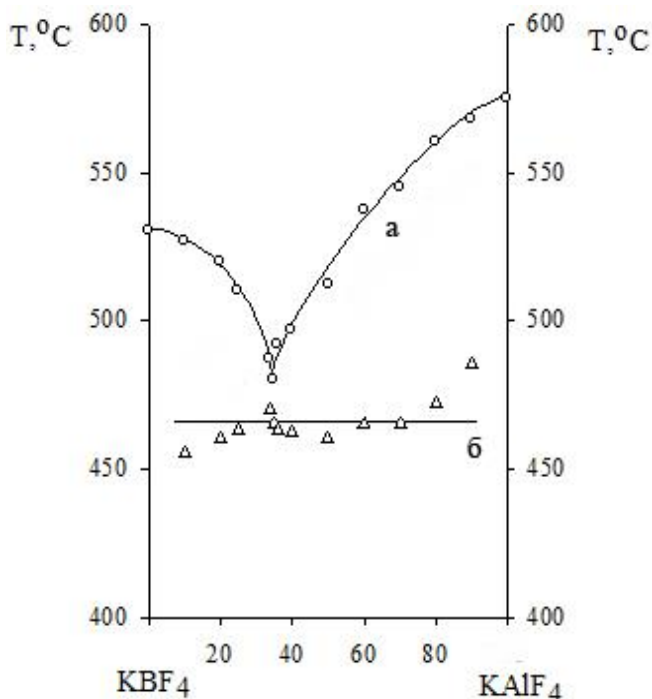
Вміст $\text{KBF}_4$ мол, %	90	80	75	66	65	64	60	50	40	30	20	10
$T_{\text{поч.кр.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	527	520	510	487	480	492	497	512	537	545	560	568
$T_{\text{к.кр.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	455	460	463	470	465	463	462	460	465	465	472	485

Але за даними термогравіметрії при температурі 500 – 600 °С втрата маси незначна, що не виключає зміщення рівноваги в бік утворення  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  при високих температурах. Тобто при умові проведення фізико-хімічних процесів при середніх температурах дані розплави є технологічними навіть у негерметичних умовах при атмосферному тискові.

За даними термічного фазового аналізу діаграма плавкості системи  $\text{KBF}_4\text{-KAlF}_4$  проста евтектична, з температурою плавлення евтектики 480 °С (рис. 2).

Розташування лінії солідус при більш низьких температурах, ніж передбачалося, можливо пов'язане з наявністю деякої кількості  $\text{KF}$  і, як наслідок, зниження евтектичної температури при додаванні третього компонента.

Враховуючи той факт, що усі три подвійні підсистеми потрійної системи  $\text{K} | \text{BF}_4^-, \text{AlF}_4^-, \text{Cl}^-$  є простими евтектичними, нами був застосований метод розрахунку складу потрійної системи за температурою і складом подвійних підсистем [2]. Температуру потрійної евтектики визначали експериментально за зупинкою на кривій охолодження сольової суміші узятій

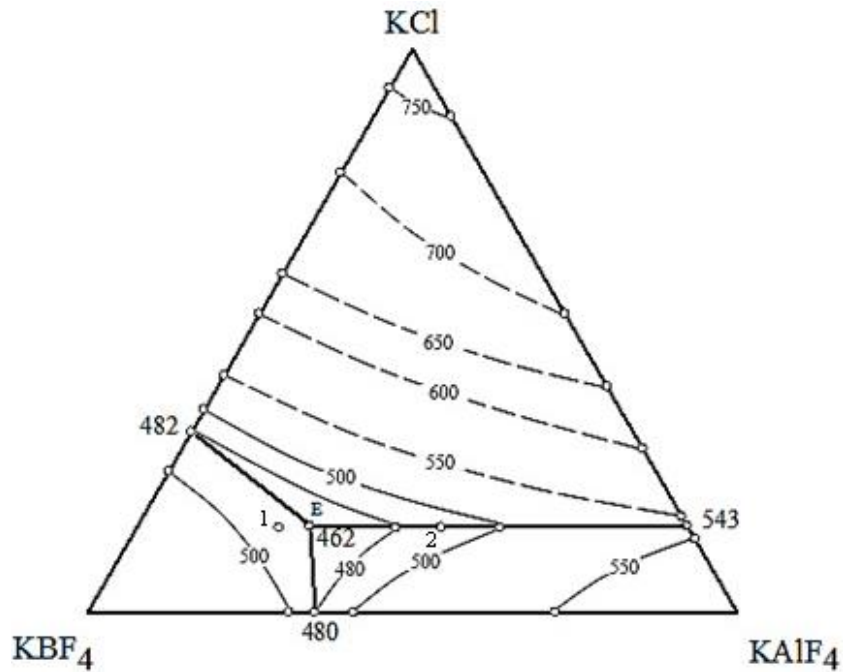


**Рис. 2.** Діаграма плавкості системи  $\text{KBF}_4\text{-KAlF}_4$

посеред трикутника, утвореного евтектиками подвійних підсистем.

За результатами термічного фазового аналізу та розрахунків побудована діаграма плавкості потрійної системи  $\text{KCl-KBF}_4\text{-KAlF}_4$  (рис. 3).

Поверхня ліквідус складається з трьох полів первинної кристалізації фаз, які відповідають кристалізації відповідних солей:  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{KAlF}_4$ . Моноваріантні лінії зходять у потрійній евтектиці з температурою плавлення 462 °С, яка містить у мол. % 15,3  $\text{KCl}$ , 58  $\text{KBF}_4$ , 26,7  $\text{KAlF}_4$ . На діаграмі плавкості потрійної системи є широка область низькоплавких сольових складів обмежених ізотермою 500°С.

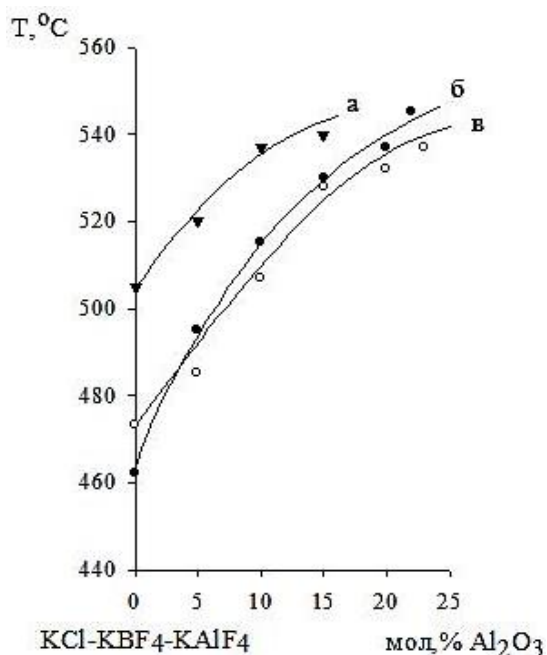


**Рис.3.** Діаграма плавкості трікутної системи KCl-KBF<sub>4</sub>-KAlF<sub>4</sub>

Для з'ясування впливу співвідношення KBF<sub>4</sub> та KAlF<sub>4</sub> на розчинність оксиду алюмінію у низькоплавкій області діаграми на трикутнику складу були обрані три сольові суміші з однаковим вмістом KCl і близькими температурами плавлення (нижче 500 °С), але з різним співвідношенням KBF<sub>4</sub> та KAlF<sub>4</sub>.

Розчинність оксиду алюмінію в обраних сольових сумішах вивчали методом термічного фазового аналізу. Теоретичним підґрунтям вибору методики є впевненість, що внаслідок високої температури плавлення оксиду алюмінію, яка суттєво переважає над температурами плавлення солей (KCl- 776 °С, KBF<sub>4</sub>- 570°С, KAlF<sub>4</sub>- 575 °С), початок кристалізації на кривих охолодження сумішей (KCl-KBF<sub>4</sub>-KAlF<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) відповідає кристалізації перших кристалів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з насиченого розчину, що і є фактичною розчинністю оксиду алюмінію при даній температурі. Експериментально отримані політерми характеризують залежність розчинності Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від температури в обраних сольових розплавах (рис.4).

Слід відзначити високу розчинність оксиду алюмінію у комплексних флуорвмісних розплавах, в евтектичній суміші його розчинність складає 22 мол.% всього при температурі 545°С. Порівнюючи розчинність оксиду алюмінію в двох сумішах складу 0,38KBF<sub>4</sub>+0,153KCl+0,467KAlF<sub>4</sub> та 0,63KBF<sub>4</sub>+0,153KCl+0,217KAlF<sub>4</sub> бачимо, що розчинність Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вища при більшому вмісті калій тетрафлуороборату KBF<sub>4</sub>, тобто збільшення кількості калій тетрафлуороалюмінату KAlF<sub>4</sub> негативно впливає на розчинність оксиду алюмінію в даних сольових сумішах.



**Рис. 4.** Політерми розчинності оксиду алюмінію у розплавах системи KCl-KBF<sub>4</sub>-KAlF<sub>4</sub>: а) 0,38KBF<sub>4</sub>+0,153KCl+0,467KAlF<sub>4</sub> (точка 2); б) 0,58KBF<sub>4</sub>+0,153KCl+0,267KAlF<sub>4</sub> (точка Е); в) 0,63KBF<sub>4</sub>+0,153KCl+0,217KAlF<sub>4</sub> (точка 1)

### Висновки.

1. За допомогою методів термічного фазового аналізу та розрахункових методів досліджена плавкість солей у потрійній системі KCl-KBF<sub>4</sub>-KAlF<sub>4</sub> та визначено склад низькоплавких сольових сумішей.
2. Дослідження розчинності Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у низькоплавкій сольовій евтектиці KCl-KBF<sub>4</sub>-KAlF<sub>4</sub> показали високу розчинність оксиду алюмінію при достатньо низьких температурах.
3. Хімічний склад флуоридного розплаву на розчинність Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> впливає таким чином, що при збільшенні вмісту KBF<sub>4</sub> розчинність оксиду алюмінію зростає.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я. // Укр. хім. журн. – 1991. – 57, № 10. – С. 1054 – 1056.
2. Бугаєнко В.В. Прискорений метод розрахунку складу низькоплавких багатокомпонентних сумішей // Проблеми хімії. Збірник наукових статей. – 1997. – 72 с.
3. Делимарский Ю.К. Прикладная химия ионных расплавов / Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. – Киев: Наукова думка, 1988. – 188 с.
4. Мартинюк О.О. Взаємодія компонентів у оксидно-флуоридних багатокомпонентних: Дипломна робота. – Суми: СумДПУ ім. А.С.Макаренка, 2010.
5. Пшеничний Р.М., Бугаєнко В.В., Омельчук А.О. Розчинність оксидів металів у сплаві NaF-ZrF<sub>4</sub>. // Укр.хім.журн. – 2009. – 75, №9. – С.28–33.
6. Holm, V. J. Thesis. – Institute of Inorganic Chemistry, University of Trondheim, NTH, 1969.
7. Jia Hu Investigation of pseudo-ternary system AlF<sub>3</sub>-KF-KCl / Jia Hu, Qiyun Zhang. – Department of Chemistry, Peking University, Beijing, PR China, 2003.

### РЕЗЮМЕ

**В.В. Бугаєнко, А.А. Мартинюк.** Низькоплавкіе фторсодержащие растворители оксида алюминия.

*Методами термического фазового анализа и расчетными методами исследована плавкость солей в тройной системе KCl-KBF<sub>4</sub>-KAlF<sub>4</sub>. Определен состав низькоплавких солевых смесей. Исследована температурная зависимость растворимости оксида алюминия в полученных солевых расплавах и влияние химического состава солевой смеси на растворимость оксида алюминия.*

**Ключевые слова:** солевой расплав, эвтектика, політерми растворимости оксидов, фазовый анализ, диаграмма плавкости.

### SUMMARY

**V.V. Buhaenko, O.O. Martyniuk.** Low melting fluoride containing solvents of aluminum oxide.



*Methods of thermal phase analysis and calculation methods investigated melting salts in ternary systems KCl-KBF<sub>4</sub>-KAlF<sub>4</sub>. Defined the composition low melting salt mixtures Investigated the temperature dependence of the solubility of aluminum oxide in derived salt melts and the effect of the chemical composition of salt mixture on the solubility of aluminum oxide.*

**Key words:** salt melt, eutectic, politerm solubility oxides, phase analysis, fusibility diagram.

УДК 66.087.2

Д. О. Зябленко, З. М. Проценко

## ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ЦИРКОНІЮ ТА АЛЮМІНІЮ ІЗ ФЛУОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

*Встановлено оптимальні умови електрохімічного відновлення цирконію та алюмінію із флуоридного розплаву на основі NaF-ZrF<sub>4</sub>-AlF<sub>3</sub> на різних індикаторних електродах. Досліджено параметри та механізм процесу електровідновлення металів методом вольтамперометрії.*

*Ключові слова:* електроліз, сольовий розплав, цирконій, алюміній, вольтамперометрія.

**Вступ.** Ще з 30-х років минулого століття цирконій знайшов широке застосування у промисловості як у чистому вигляді, так і у вигляді сплавів. Найпершим споживачем металевого цирконію є чорна та кольорова металургія. Незначні добавки цирконію підвищують теплостійкість алюмінієвих сплавів. Цирконій має важливе значення для атомної енергетики – його використовують для виготовлення тепловиділяючих елементів (ТВЕЛів) ядерних реакторів. Також цирконій знайшов місце для застосування в медицині та побуті.

Алюміній та його сплави завдяки комплексу фізико-хімічних властивостей широко застосовуються як конструкційний матеріал. Алюміній і його сплави зберігають міцність при наднизьких температурах, завдяки цьому їх широко використовують в криогенній техніці. Тому тема дослідження, присвячена електровідновленню Zr та Al із флуоридних розплавів, є досить актуальною [1–3].

**Метою дослідження** було встановлення параметрів, механізму та кінетики електровідновлення цирконію та алюмінію із флуоридного розплаву.

**Матеріали та методи досліджень.** Деякі особливості електровідновлення цирконію із флуоридних розплавів наведені в роботах [4, 5]. Для проведення електролізу нами було обрано евтектичну суміш складу: NaF