

Methods of thermal phase analysis and calculation methods investigated melting salts in ternary systems KCl-KBF₄-KAlF₄. 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-ZrF₄-AlF₃ 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

(57,5 мол.%) – ZrF₄ (39,2 мол.%) – AlF₃ (3,3 мол.%), 473⁰С. Анодом слугував графіт, катодом вольфрам та срібло. Електроліз проводили протягом 2–4 годин у гальваностатичному режимі в атмосфері аргону. Температуру задавали в межах 650–730⁰С, густину катодного струму 0,2 – 0,5 А/см², швидкість розгортання потенціалу 0,1 – 0,01 В/сек.

Результати та їх обговорення. Для встановлення механізму і стадійності процесу електровідновлення цирконію та алюмінію із флуоридного розплаву були проведені вольтамперометричні дослідження, для цього було знято серію вольтамперограм при різних режимах (швидкості розгортання потенціалу, інтервалу напруги). На рис. 1 представлена вольтамперограма від розплаву NaF– ZrF₄–AlF₃ на вольфрамовому катоді при 720⁰С, швидкості розгортання потенціалу $S = 0,01$ В/сек. У катодний період фіксується декілька хвиль. Ділянка АВ відповідає виділенню Zr, при цьому $\varphi_{1/2}(\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}) = -1,254\text{В}$, ділянка CD відповідає виділенню Al, при цьому $\varphi_{1/2}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,9\text{В}$.

Для визначення механізму електровідновлення, тобто встановлення кількості електронів (n), ми за рівнянням Гейровського-Ільковича – $\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{nF} \lg \frac{i}{i_d - i}$ розраховували та побудували графіки залежностей $\lg \frac{i}{i_d - i}$ від $-\varphi$, що зображені на рис. 2 (а, б). З них ми вираховували tg α і встановили α для кожної хвилі. З графіку, що зображений на рис. 2 а, встановили, що $\alpha = 0,045$,

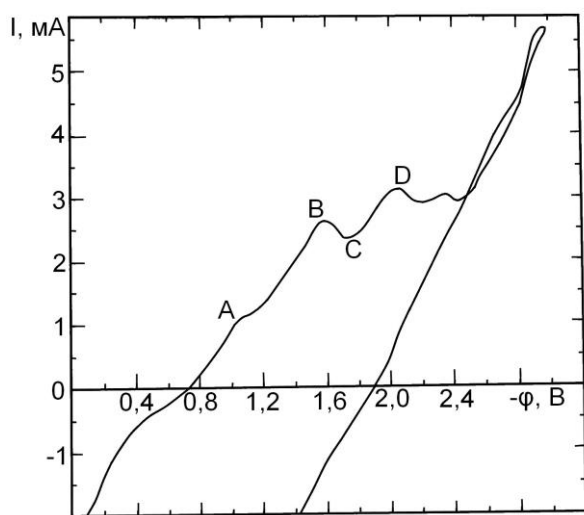


Рис. 1. Вольтамперограма від розплаву NaF-ZrF₄-AlF₃ на вольфрамовому електроді

що відповідає приєднанню чотирьох електронів, отже, виділення цирконію відбувається в одну стадію. З графіку, що зображений на рис. 2б, встановили, що $\alpha = 0,064$, що відповідає приєднанню трьох електронів. Це свідчить про виділення алюмінію в одну стадію. Невеликий перегин, розташований при $\varphi_{1/2} = -2,28\text{В}$ відповідає ймовірно утворенню сполук з вольфрамом, а при $\varphi_{1/2} = -2,6\text{В}$ виділяється лужний метал натрій.

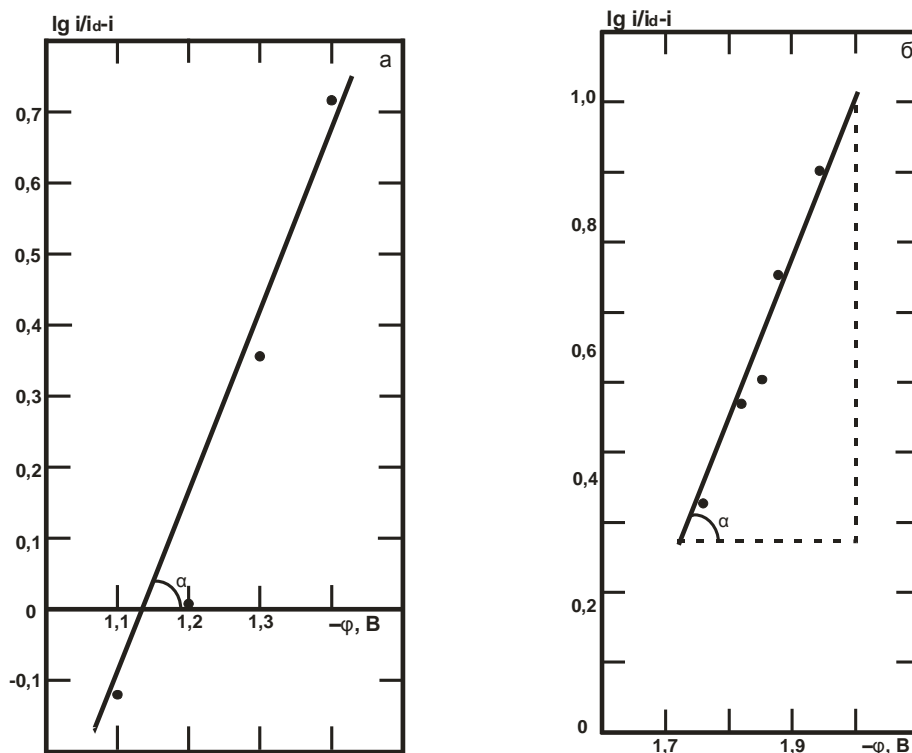


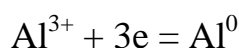
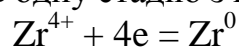
Рис. 2. Графік залежності $\lg \frac{i}{i_d - i}$ від $-\varphi$ для вольтамперної кривої, зображеної на рис. 1 (відрізок АВ – а, відрізок CD – б).

На рис. 3 представлена циклічна вольтамперограма розплаву $\text{NaF}-\text{ZrF}_4-\text{AlF}_3$ знята на срібному катоді при 700°C , швидкість розгортання потенціалу $S = 0,1 \text{ В/сек}$. У катодний період фіксується 1 хвиля. Ділянка АВ відповідає одночасному виділенню Zr та Al, при цьому $\varphi_{1/2} = -2,56\text{В}$.

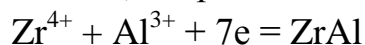
З графіку, що зображений на рис. 4 ми вирахували $\text{tg} \alpha$ і встановили α , що дорівнює 0,029. Це відповідає приєднанню одразу семи електронів, отже, виділення цирконію та алюмінію відбувається в одну стадію одночасно.

З отриманих результатів досліджень видно, що процес і механізм електровідновлення Zr та Al залежить від матеріалу катоду та умов електролізу.

Висновки. Таким чином із проведених вольтамперометричних досліджень було встановлено, що при використанні вольфрамового катоду процес електровідновлення цирконію та алюмінію відбувається почергово. Цирконій відновлюється в одну стадію з приєднанням одразу чотирьох електронів, а алюміній відновлюється також в одну стадію з приєднанням трьох електронів:



При використанні ж срібного катоду електровідновлення цирконію та алюмінію відбувається одночасно, із приєднанням одразу сімох електронів:



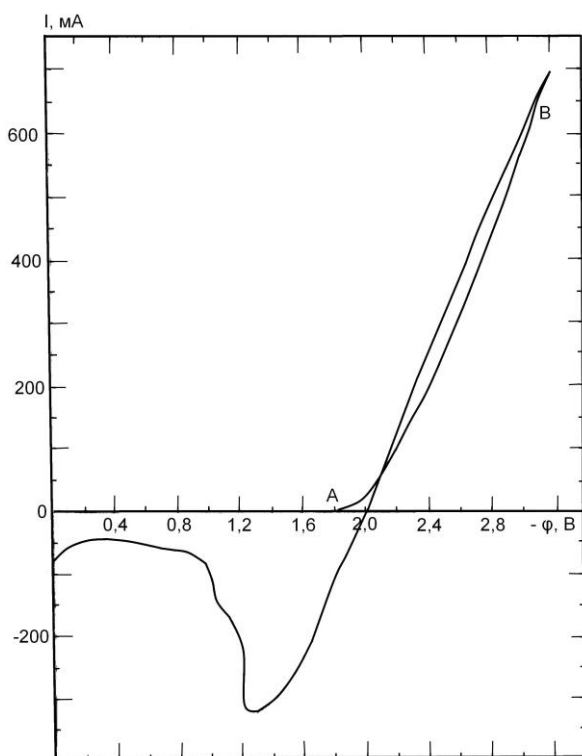


Рис. 3. Вольтамперограма від розплаву $\text{NaF-ZrF}_4\text{-AlF}_3$ на срібному електроді

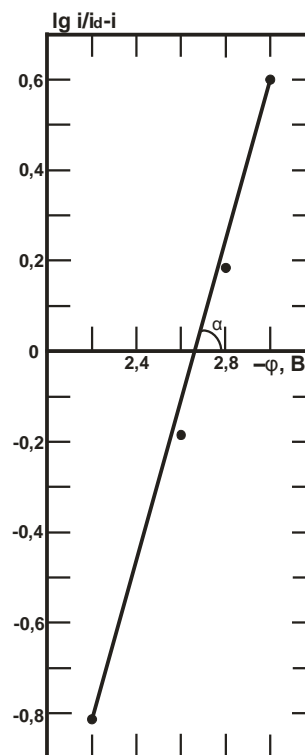


Рис. 4. Графік залежності $\lg \frac{i}{i_d - i}$ від $-\varphi$ для вольтамперної кривої АВ (рис. 3)

Оскільки процес сумісного електровідновлення цирконію та алюмінію не достатньо досліджений, то отримані результати можуть мати теоретичну та практичну цінність та бути використані при подальших дослідженнях для вдосконалення методики проведення експерименту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Савчук Р. Н. Восстановление фторидов редкоземельных элементов цирконием [Текст] / Р. Н. Савчук, П. Г. Нагорный, Н. М. Компаниченко, А. А. Омельчук // Журнал неорганической химии. – 2003. – т. 48, № 10. – С. 1596 – 1600.
2. Катышев С. Ф. Электропроводность расплавов фторидных смесей циркония и щелочных металлов [Текст] / С. Ф. Катышев, Л. М. Теслюк, Н. В. Ельцова // Расплавы. – 2007. – №3. – С. 59 – 63.
3. Енергетична стратегія України на період до 2030 року [Текст] / Кабінет Міністрів України. – 2006 р.
4. Проценко З.М. Електровідновлення цирконію із флуоридних розплавів [Текст] / З. М. Проценко // Збірник доповідей IV Всеукраїнської науково-практичної конференції: Інноваційний потенціал української науки XXI ст.. – Запоріжжя, 2009. – С. 14 – 19.
5. Погоренко Ю. Деякі особливості технології електрохімічного одержання порошкоподібного цирконію [Текст] / Ю. Погоренко, Ж. Олійник // Матеріали регіональної наукової конференції молодих дослідників з хімії. До міжнародного року Хімії-2011. – Суми: Вид-во СумДПУ. – 2011. – С. 57 – 61.

РЕЗЮМЕ

Д. А. Зябленко, З. Н. Проценко. Електровосстановление циркония и алюминия из фторидных расплавов.

Установлены оптимальные условия электрохимического восстановления циркония и алюминия из фторидного расплава на основе $\text{NaF-ZrF}_4\text{-AlF}_3$ на разных индикаторных электродах. Исследованы параметры и механизм процесса электровосстановления металлов методом вольтамперометрии.

Ключевые слова: электролиз, солевой расплав, цирконий, алюминий, вольтамперометрия.

SUMMARY

D. O. Zyablenko, Z. M. Protsenko. Electroreduction zirconium and aluminum from fluoride melts.

The optimal conditions for the electrochemical reduction of zirconium and aluminum powder fluoride melt based on $\text{NaF-ZrF}_4\text{-AlF}_3$ on different indicator electrodes.. The parameters of the process and mechanism of electrochemical reduction of metals by voltammetry.

Keywords: electrolysis, molten salt, zirconium, aluminum, voltammetry.

УДК 542.8:(546.1+546.8)

Г. Я. Касьяненко, Р. О. Васильченко

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ ПОТРІЙНОЇ СОЛЬОВОЇ СИСТЕМИ $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-NaF-ZrF}_4$

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

У статті описано нове дослідження, до цього не вивчену потрійну сольову систему складу $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-NaF-ZrF}_4$, досліджену за допомогою внутрішніх політермічних розрізів, напрямки яких визначені з урахуванням характеру взаємодії солей у вихідних подвійних системах $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-NaF}$, NaF-ZrF_4 , $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-ZrF}_4$.

Ключові слова: розплави, потрійна сольова система, діаграма плавкості, комплексні флуориди.

Вступ. Йонні розплави як електроліти мають багато цінних властивостей, зокрема високу електричну провідність, властивість до електролітичного розкладання, можливість електролітичного виділення з них активних металів, а також неметалів, порівняно низька густина, низька пружність пари, дають можливість працювати в дуже широкому температурному діапазоні і створювати високі концентрації. Окрім названих властивостей деякі йонні розплави мають і специфічні особливості, важливі для тих чи інших практичних цілей. Нами досліджена плавкість сольових сумішей раніше не вивченої потрійної системи $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-NaF-ZrF}_4$.

Мета. Дослідження високотемпературної взаємодії компонентів у потрійній сольовій системі $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-NaF-ZrF}_4$ та встановлення області існування низькоплавких сумішей, перспективних для електрохімічного одержання цирконій-кремнієвих сплавів.