

УДК 544.6.018,661.8...321,661.83,661.841

ПЛОТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ ФТОРИДА БЕРИЛЛИЯ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. А. В. Крылосов^{а, *}, И. Б. Половов^а, О. И. Ребрин^а

^аУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail avkrylosov@urfu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2022 г.

После доработки 14.08.2022 г.

Принята к публикации 28.08.2022 г.

Сведения о плотности и электропроводности солевых расплавов представляют интерес как для оценки возможности их использования для электролитического получения и рафинирования бериллия и других технологических процессов, так и анализа за возможного взаимодействия компонентов. Данные о плотности расплавленных солевых систем, содержащих фторид бериллия и хлориды щелочных металлов, получены методом гидростатического взвешивания. Шар-поплавок и нить подвеса были выполнены из платины. В качестве материала тигля и чехла термопары использовали окись бериллия. В системах $\text{BeF}_2\text{--MeCl}$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Cs}$) и $\text{BeF}_2\text{--(Li--K)}_{\text{эвт}}\text{--Cl}$ исследовано от 9 до 14 расплавленных солевых смесей, содержащих от 0 до 100% фторида бериллия, при повышении температуры на 100–200 К от температуры плавления смеси со средним шагом 10 К. В связи с особенностями поведения индивидуального фторида бериллия при нагревании выше температуры плавления (высокая вязкость и интенсивное испарение) плотность расплавленной соли измеряли методом максимального давления в газовом пузырьке. Одновременно с плотностью капиллярным методом была измерена электропроводность этих расплавов. Материал измерительной ячейки – окись бериллия, измерительные электроды – платиновые стержни диаметром 1 мм. Постоянную ячейки определяли и регулярно контролировали по расплаву высокочистого хлорида калия. Все операции по подготовке солевых смесей, отбору проб для химического анализа и измерение свойств проводили в изолированной атмосфере сухого и дополнительно очищенного аргона. Результаты измерений представлены на графиках и в форме полиномов первого и второго порядка, отражающих зависимость плотности и электропроводности от температуры для различных составов солевых смесей. Значения одновременно измеренных величин плотности и электропроводности использовали для расчета молярного объема и молярной электропроводности электролитов. Изотермы молярного объема имеют практически линейный характер, что указывает на слабое взаимодействие компонентов расплава. Изотермы молярной электропроводности имеют характерный перегиб в области составов, содержащих около 30 мол. % фторида бериллия, что может быть связано с образованием комплексных соединений в жидкой фазе.

Ключевые слова: фторид бериллия, расплавы, хлоридно-фторидный электролит, плотность, электропроводность, хлориды щелочных металлов, эвтектика

DOI: 10.31857/S0235010623010061, EDN: HEKXTS

ВВЕДЕНИЕ

Плотность и электропроводность электролита являются базовыми сведениями, на которых основан выбор солевой композиции для решения конкретной технологиче-

ской задачи. Так, для электролитического получения и рафинирования металлов в солевых расплавах плотность электролита определяет регламенты обслуживания электролизера, а электропроводность — конструкционные особенности и тепловой баланс [1–5]. Рассчитанные по данным о плотности и электропроводности молярные свойства представляют интерес для анализа взаимодействия компонентов солевого расплава и изменения его структуры [6–11].

Одновременное измерение плотности и электропроводности позволяет не только сэкономить время исследователя, сократить число необходимых химических анализов и используемые материалы, но и значительно облегчить расчеты эквивалентной и молярной электропроводности. Кроме того, измерение двух свойств одного и того же по составу и температуре электролита повышает точность и надежность такого расчета.

Сведения о свойствах хлоридно-фторидных солевых композиций на основе фторида бериллия в литературе отсутствуют. Выполненные исследования свойств систем $\text{BeF}_2\text{—MeCl}$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Cs}$) и $\text{BeF}_2\text{—(Li—K)}_{\text{эвт}}\text{—Cl}$ восполняют этот пробел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторид бериллия готовили разложением фторбериллата аммония с последующей дополнительной очисткой дистилляцией в аппарате оригинальной конструкции в атмосфере сухого аргона с выходом 70–80% по фториду бериллия.

Хлориды лития и цезия готовили путем переплавки исходных солей до температуры плавления с продувкой газообразным HCl в течение четырех часов. После завершения продувки готовые соли разливали в тигли, находящиеся в эксикаторе в атмосфере сухого аргона, с последующим охлаждением и хранением в сухом боксе в атмосфере аргона.

Хлорид натрия NaCl (марка “х. ч.”, ГОСТ 4233-77) и хлорид калия KCl (марка “х. ч.”, ГОСТ 4234-77) предварительно плавил по отдельности, хлорировали газообразными хлором и хлористым водородом с целью удаления органических примесей и сушки.

Эвтектическую смесь хлорида лития и хлорида калия готовили сплавлением подготовленных навесок хлоридов в соответствующем соотношении с последующим нагревом, вначале до температуры плавления хлорида лития, а затем, ступенчато повышая температуру в печи, до плавления хлорида калия. Полученную эвтектическую смесь хлоридов лития и калия хранили в сухом боксе в атмосфере аргона.

Для исследования плотности был выбран метод гидростатического взвешивания. Выбор обусловлен возможностью непрерывного автоматического измерения веса поплавок при медленном понижении или повышении температуры, что важно для электролитов, содержащих легколетучий компонент, концентрация которого может меняться в течение длительного эксперимента. Автоматическую регистрацию изменения веса поплавок осуществляли при помощи аналитических весов Mettler Toledo (предельная нагрузка 110 г, с точностью взвешивания 0.1 мг).

Высокая вязкость и упругость пара индивидуального фторида бериллия ограничили возможность измерения температурной зависимости его плотности методом гидростатического взвешивания, в связи с чем дополнительно был использован метод максимального давления в пузырьке газа [12, 13].

Значительная часть представленных в данной работе результатов измерения электропроводности получена с использованием моста переменного тока Р-5083. Прибор позволяет автоматически измерять емкость, индуктивность и активное сопротивление объектов измерений. Мост обеспечивает автоматический выбор диапазона измерений, искомых величин и характера реактивности эквивалентной схемы замещения объекта измерений. Влияние фарадеевского процесса, при измерении электропроводности, исключили увеличением частоты переменного тока до 100 кГц.

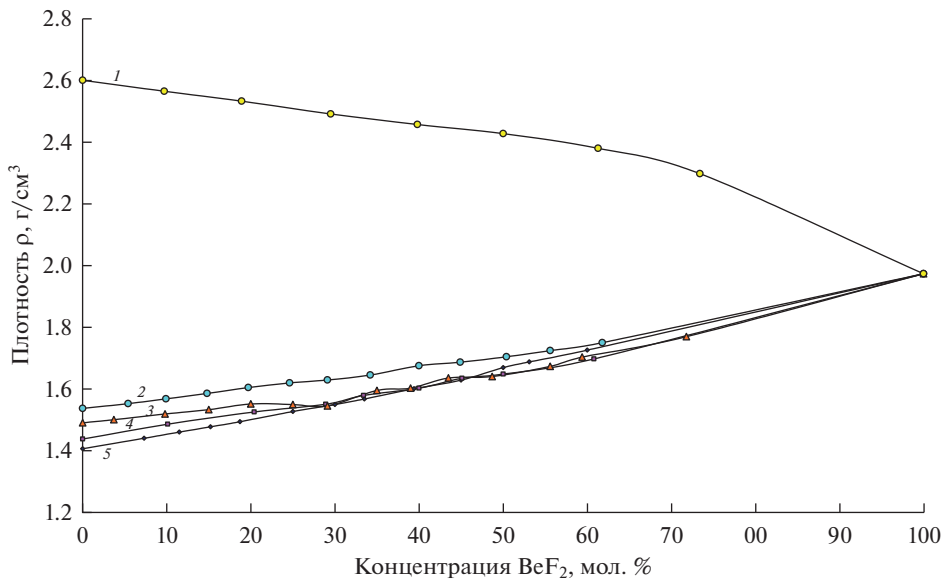


Рис. 1. Изотермы плотности расплавов систем MeCl–BeF₂ при 1100 К. Me: 1 – Cs; 2 – Na; 3 – K; 4 – (Li–K)_{эвт}; 5 – Li.

Использование данного моста позволило надежно выделить и с высокой точностью зафиксировать активное сопротивление расплавленных солевых смесей.

Высокая химическая активность расплавленных хлоридно-фторидных электролитов обусловила необходимость выбора стойких к их воздействию конструкционных материалов.

Нить подвеса и шар-поплавок для гидростатического взвешивания были изготовлены из платины. В работе использовали тигли и чехлы термпар из стеклогуглерода. После испытания различных материалов для изготовления капилляра измерения электропроводности выбрали спеченную окись бериллия. Время контакта капилляра с расплавом было сведено к необходимому для измерений минимуму, а его постоянную регулярно контролировали по эталонным солям. В каждой из систем выполнили измерения плотности и электропроводности 9–14 составов с различным содержанием фторида бериллия. Синхронные сведения о температуре, изменении веса поплавка и электрическом сопротивлении расплава в капилляре поступали для обработки специально разработанной компьютерной программой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработанные экспериментальные данные приведены в табл. 1. Количество точек, на основании которого получены уравнения, может быть вычислено из данных о температурном интервале с учетом шага измерений 10 К.

На рис. 1 и 2 представлены изотермы плотности и удельной электропроводности расплавов систем BeF₂–MeCl (Me = Li, Na, K, Cs) и (LiCl–KCl)_{эвт}–BeF₂, построенные по экспериментальным данным. Графическая зависимость изотерм плотности и удельной электропроводности расплавов фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов имеет типичный для достаточно широкого температурного интервала вид. При качественном отличии зависимостей свойств от концентрации бериллийсодер-

Таблица 1. Уравнения температурной зависимости плотности и электропроводности расплавленных солевых смесей фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов

Система LiCl–BeF₂			
Концентрация BeF ₂ , мол. %	Плотность $\rho = a + bT$, г/см ³	Удельная электропроводность $\chi = a + bT + cT^2$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	Температурный интервал, К
0.00	$1.8893 - 4.3538 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-1.8733 + 11.8133 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.6039 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	930–1030
7.30	$1.9477 - 4.5742 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.4134 + 12.3007 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.2985 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	870–1030
11.50	$1.9503 - 4.4159 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.9234 + 14.6166 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5.5847 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	850–1050
15.20	$1.9693 - 4.4347 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.1140 + 18.3233 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.4523 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	860–1020
18.70	$1.9877 - 4.4548 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-1.1247 + 7.3580 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.8707 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	960–1060
25.00	$2.0244 - 4.4851 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.6758 + 15.1798 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5.7451 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	930–1010
30.00	$2.0502 - 4.5196 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.7780 + 16.6593 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.5090 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	870–1080
33.50	$2.0804 - 4.6305 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.4192 + 16.0854 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.5861 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	870–1040
39.40	$2.0892 - 4.4089 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-7.5878 + 17.3494 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.0759 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	890–1060
45.00	$2.0502 - 3.8008 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-8.6149 + 18.2882 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.4346 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	890–1080
50.00	$2.0321 - 3.2659 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-8.6306 + 17.1961 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.7002 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	970–1110
53.10	$2.0037 - 3.8423 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.0053 + 11.4410 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.7673 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1010–1130
60.00	$2.0361 - 2.7908 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-7.0065 + 12.5824 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.1652 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	990–1130
100.00	$2.3179 - 3.1100 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0.0100	1080–1170
Система (Li–K)_{эвт}Cl–BeF₂			
0.00	$2.0363 - 5.4044 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.8432 + 6.3531 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.0442 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	630–1000
10.10	$2.0561 - 5.1501 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.2866 + 11.4005 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.9982 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	890–1040
20.40	$2.0233 - 4.4927 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.6257 + 6.6174 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.3066 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	840–1050
28.90	$2.0251 - 4.2812 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.2759 + 8.8122 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.1001 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	880–1040
33.40	$2.0486 - 4.2348 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-8.5132 + 17.6172 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.7676 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	880–950
40.00	$2.0587 - 4.1129 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.5664 + 8.3357 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.7194 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	910–1110
45.10	$2.0934 - 4.1393 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.4031 + 4.4774 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.2832 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	910–1030
50.00	$2.0975 - 4.0536 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-9.5758 + 16.9939 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.0699 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	970–1130
60.80	$2.1411 - 4.0016 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.4681 + 8.7200 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.3502 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	980–1060
100.00	$2.3179 - 3.1100 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0.0100	1080–1180
Система NaCl–BeF₂			
0.00	$2.1381 - 5.4301 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.8219 + 12.2044 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.0859 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1080–1190
5.40	$2.1051 - 4.9906 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.7697 + 16.3015 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.3620 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1060–1160
9.90	$2.1294 - 5.0710 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.2622 + 13.2694 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.9926 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1040–1160
14.80	$2.1684 - 5.2669 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-8.1452 + 18.0736 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.1349 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1030–1170
19.70	$2.2626 - 5.9467 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.6330 + 13.0622 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.8486 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1010–1170
24.60	$2.3049 - 6.1975 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.0990 + 11.7148 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.2337 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1010–1170
29.10	$2.2932 - 6.0031 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.8822 + 12.6632 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.5847 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	990–1150
34.20	$2.3212 - 6.1149 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.2533 + 17.2712 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.9621 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	990–1140
40.00	$2.3696 - 6.2799 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.6035 + 13.3646 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.9272 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1020–1140
44.90	$2.4011 - 6.4614 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$2.4362 - 4.0901 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3.2513 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	980–1140
50.00	$2.4412 - 6.6676 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$4.3193 - 8.2344 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5.2351 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	980–1120
55.60	$2.3960 - 6.0777 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.5500 + 4.1091 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.4990 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	980–1140
61.80	$2.4024 - 5.9036 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$5.5057 - 11.4788 \cdot 10^{-3} \cdot T + 6.4806 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1040–1140
100.00	$2.3179 - 3.1100 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0.0100	1080–1180

Таблица 1. Окончание

Концентрация BeF ₂ , мол. %	Плотность $\rho = a + bT$, г/см ³	Удельная электропроводность $\chi = a + bT + cT^2$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Температурный интервал, К
Система KCl–BeF₂			
0.00	$2.1359 - 5.88310 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.9901 + 9.0222 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.0000 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1060–1200
3.70	$2.0949 - 5.3691 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.6261 + 13.6318 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5.0548 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1060–1140
9.80	$2.1007 - 5.2538 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.0722 + 10.9681 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.0105 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1020–1140
15.00	$2.1158 - 5.2631 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.0815 + 12.7214 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.8296 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1010–1130
20.00	$2.1488 - 5.3957 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.1267 + 10.4707 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.8791 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	990–1130
25.00	$2.1517 - 5.4400 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.5323 + 9.2077 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.0478 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	990–1130
29.10	$2.2076 - 5.9905 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.4278 + 8.6793 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.7332 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	960–1130
35.00	$2.2906 - 6.2880 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.1202 + 5.9010 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.3759 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	940–1110
39.00	$2.2711 - 6.0422 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.4896 + 6.3328 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.5648 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	920–1080
43.50	$2.2397 - 5.4585 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.1731 + 7.5301 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.2088 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	910–1100
48.70	$2.3843 - 6.7308 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.3335 + 10.1200 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.7974 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	900–1100
55.60	$2.2929 - 5.6007 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.8683 + 5.0115 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.3923 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	900–1100
59.40	$2.3668 - 5.9999 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.2076 + 3.3323 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.4708 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	890–1080
71.80	$2.3603 - 5.3445 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$1.2144 - 3.3924 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.5405 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	910–1100
100.00	$2.3179 - 3.1100 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0.0100	1080–1180
Система CsCl–BeF₂			
0.00	$3.7807 - 10.7213 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.8264 + 6.0978 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.9241 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	920–1130
9.70	$3.7121 - 10.4205 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.9949 + 6.4671 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.1487 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	910–1110
18.90	$3.7142 - 10.7313 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.5012 + 5.3005 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.5415 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	900–1090
29.50	$3.6717 - 10.7208 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.1442 + 6.4057 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.0701 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	860–1090
39.80	$3.6573 - 10.9026 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.8549 + 7.3853 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.5701 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	880–1090
50.00	$3.6454 - 11.0591 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.3352 + 4.0016 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.9291 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	900–1110
61.30	$3.5150 - 10.3330 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-0.2356 - 0.6098 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.3512 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	860–1100
73.40	$3.1763 - 7.9716 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$0.9584 - 2.8353 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.1343 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	860–1080
100.00	$2.3179 - 3.1100 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0.0100	1080–1180

жащего компонента значения плотности и электропроводности расплавов в хлоридных [14–16] и хлоридно-фторидных электролитах сопоставимы в широком концентрационном интервале.

Плотность расплавов (рис. 1) ожидаемо увеличивается при росте содержания фторида бериллия в системах с хлоридами лития, натрия и калия от значения плотности индивидуального хлорида щелочного металла до фторида бериллия и уменьшается в системе BeF₂–CsCl, поскольку плотность последнего выше плотности фторида бериллия при данной температуре.

Изменение удельной электропроводности хлоридно-фторидных систем (рис. 2) при данной температуре также носит, в основном, монотонный характер. Значения электропроводности снижаются в ряду систем фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов от системы с хлоридом лития до системы с хлоридом цезия, что соответствует росту ионного радиуса щелочного металла, определяющего электропроводность расплава.

Расчитанные по данным о плотности и удельной электропроводности изотермы молярных свойств расплавов с фторидом бериллия представлены на рис. 3 и 4.

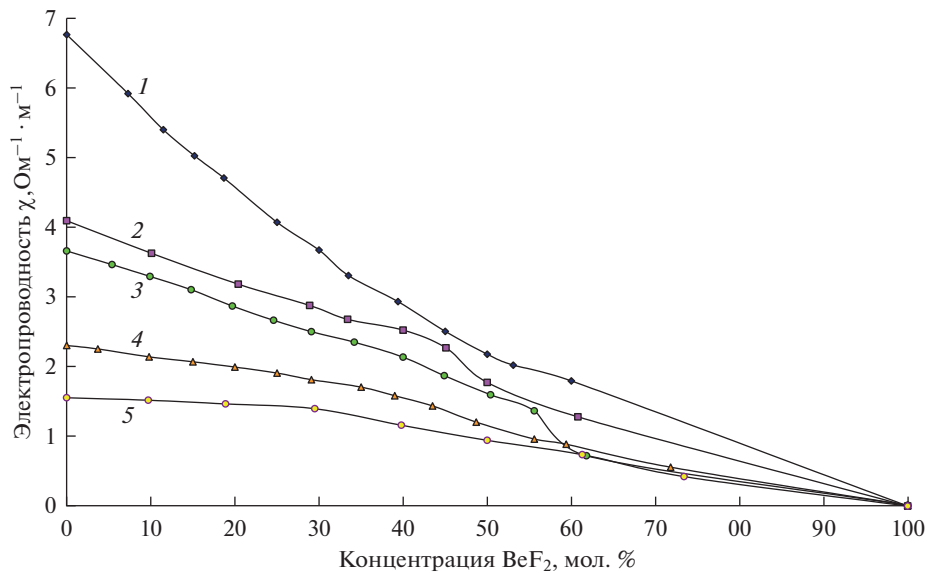


Рис. 2. Изотермы удельной электропроводности расплавов систем $\text{MeCl}-\text{BeF}_2$ при 1100 К. Ме: 1 – Li; 2 – (Li–K)_{ЭВТ}; 3 – Na; 4 – K; 5 – Cs.

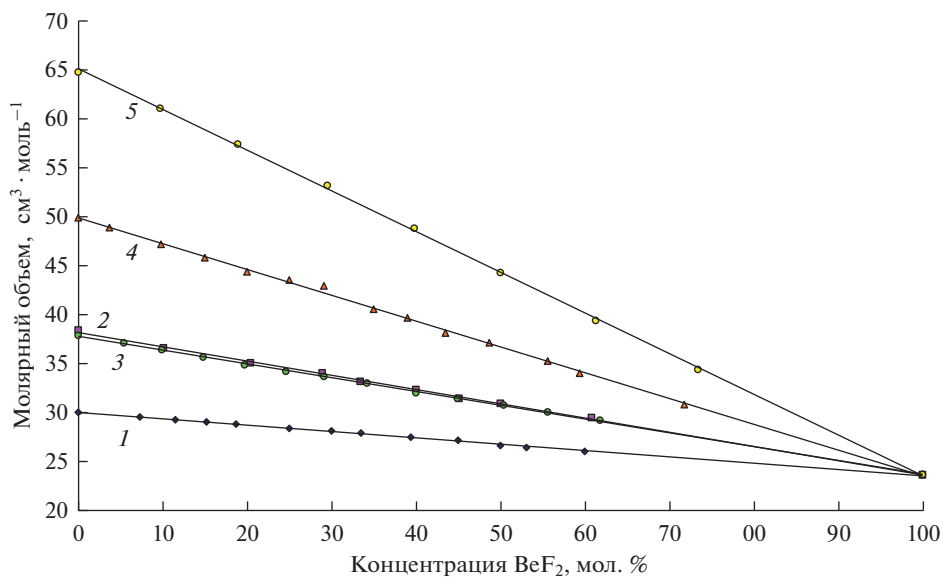


Рис. 3. Изотермы молярного объема в системах $\text{MeCl}-\text{BeF}_2$ при 1000 К. Ме: 1 – Li; 2 – Na; 3 – (Li–K)_{ЭВТ}; 4 – K; 5 – Cs.

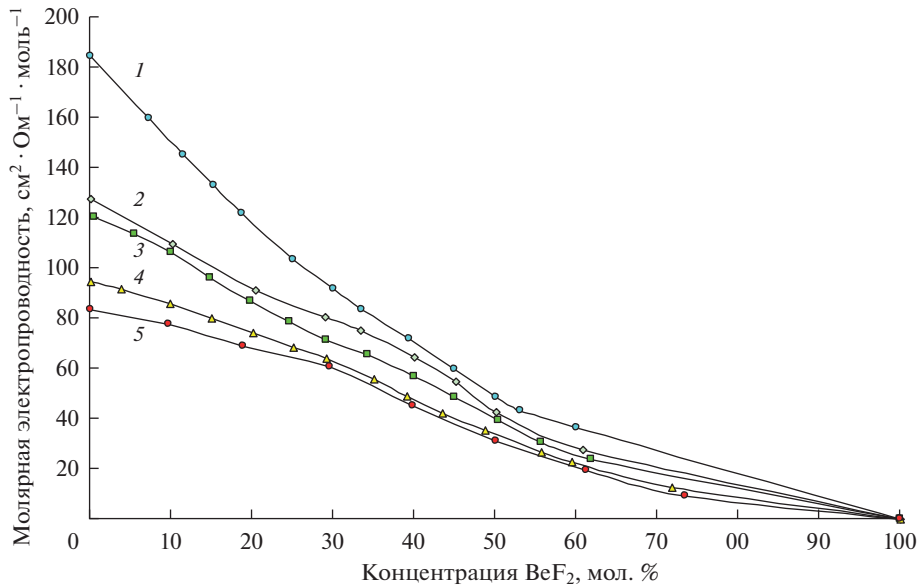


Рис. 4. Изотермы молярной электропроводности в системах MeCl–BeF₂ при 1000 К Me: 1 – Li; 2 – (Li–K)_{эвт}; 3 – Na; 4 – K; 5 – Cs.

Изменение молярных объемов расплавов практически линейно зависит от состава, поэтому, в этом отношении исследованные системы ведут себя подобно идеальной. По-видимому, взаимодействие компонентов расплава в случае хлоридно-фторидных систем значительно менее интенсивно, чем в системах с хлоридом бериллия. Изотермы молярной электропроводности имеют характерные перегибы в области составов, содержащих около 30 мол. % фторида бериллия, что может указывать на присутствие в жидкой фазе комплексных соединений типа Me₂BeF₂Cl₂.

ВЫВОДЫ

В широком температурном и концентрационном интервале выполнены одновременные измерения плотности и электропроводности расплавленных солевых смесей фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов. Полученные данные представлены в виде уравнений температурных зависимостей свойств смесей различных составов. Изотермы измеренных величин приведены на графиках. Вид изотерм молярного объема и молярной электропроводности свидетельствует о менее интенсивном, чем в соответствующих системах с хлоридом бериллия взаимодействии компонентов. Сравнимая с хлоридными системами величина плотности и электропроводности соответствующих расплавленных солевых систем позволяет сделать вывод о возможности использования хлоридно-фторидных электролитов в технологии получения и рафинирования бериллия, а также в технологиях переработки облученного ядерного топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. М.: Металлургия, 1975.

2. Шеголев В.И., Лебедев О.А. Электролитическое получение магния. М.: Руда и металлы, 2002.
3. Петров П.А., Шариков Ю.В. Математическое моделирование подсистемы управления алюминиевым электролизером с обожженными анодами // Цветные металлы. 2006. **10**. С. 81–84.
4. Arkhipov P.; Tkacheva O. The electrical conductivity of molten oxide-fluoride cryolite mixtures // Materials. 2021. **14**. 7419.
5. Ефремов А.Н., Кулик Н.П., Катаев А.А., Аписаров А.П., Редькин А.А., Чуйкин А.Ю., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Электропроводность, плотность и температура ликвидуса эквивалентной смеси $KCl-PbCl_2$ с добавками оксида свинца // Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. **5**. С. 10–16.
6. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.: Наука, 1993.
7. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН. 2008.
8. Катышев С.Ф., Десятник В.Н. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы $NaF-NaCl-ZrF_4$ // Атомная энергия. 1998. **84**. 1. С. 61–64.
9. Катышев С.Ф., Широкова Н.В., Теслюк Л.М. Электропроводность расплавленных смесей $LiCl-KF-ZrF_4$ // Электрохимия. 2017. **53**. № 5. С. 618–621.
10. Смирнов М.В., Степанов В.П., Хохлов В.А. Ионная структура и физико-химические свойства галогенидных расплавов. // Расплавы. 1987. № 1. С. 64–73.
11. Широкова Н.В. Физико-химические свойства расплавленных смесей фторида циркония с галогенидами щелочных металлов. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2010.
12. Десятник В.Н., Катышев С.Ф., Распопин С.П. Физико-химические свойства расплавов тетраоксида урана с хлоридами щелочных металлов // Атомная энергия. 1977. **42**. № 2. С. 99–103.
13. Клименков А.А., Курбатов Н.Н., Распопин С.П., Червинский Ю.Ф. Плотность расплавленных смесей фторида бериллия с фторидами щелочных металлов // III Уральский научный семинар по хим. реакциям и проц. в распл. электролитов: Тез. докл. Пермь. 1982. С. 112–113.
14. Ребрин О.И., Мордовин А.Е., Ничков И.Ф. Система $BeCl_2-LiCl$ // Журн. неорганической химии. 1985. **30**. № 10. С. 2663–2665.
15. Ребрин О.И., Ничков И.Ф., Мордовин А.Е. Плотность и электропроводность расплавленных солевых смесей хлоридов бериллия и натрия // Журн. физической химии. 1983. **LVII**. № 3. С. 725–728.
16. Ребрин О.И., Мордовин А.Е., Ничков И.Ф. Система $BeCl_2-CsCl$ // Журн. неорганической химии. 1986. **31**. № 6. С. 1519–1521.

THE DENSITY AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN SALT MIXTURES OF BERYLLIUM FLUORIDE WITH ALKALINE METALS CHLORIDE

A. V. Krylosov¹, I. B. Polovov¹, O. I. Rebrin¹

¹*Ural federal university named B.N. El'cin, Yekaterinburg, Russia*

Information about the density and electrical conductivity of salt melts is of interest both for assessing the possibility of their use for electrolytic obtaining and refining of beryllium and other technological processes, and analyzing the possible interaction of components. Data on the density of molten saline systems containing fluoride and alkaline metals chloride are obtained by hydrostatic weighing. The balloon and the thread of the suspension were made of platinum. Beryllia oxide used the material and cover of thermocouple. In system BeF_2-MeCl ($Me = Li, Na, K, Cs$) and $BeF_2-(Li-K)_{eut}-Cl$ investigated from 9 to 14 molten saline mixtures containing from 0 to 100% beryllium fluoride with an increase in temperature by 100–200 K from the melting point of the mixture with an average step of 10 K. Due to the behavior of the individual fluoride of beryllium when heated above the melting temperature (high viscosity and intense evaporation), the density of molten salt was measured by maximum pressure in the gas bubble. Simultaneously with the density of the capillary method, the electrical conductivity of these melts was measured. Material of the measuring cell—beryllium oxide, measuring electrodes—platinum rods with a diameter of 1 mm. The perma-

nent cells were determined and regularly controlled by melting of high-purity potassium chloride. All operations for the preparation of saline mixtures, the selection of samples for chemical analysis and the measurement of properties were carried out in an isolated atmosphere of a dry and additionally cleaned argon. The measurement results are presented on the graphs and in the form of the first and second-order polynomials, reflecting the dependence of density and electrical conductivity on temperature for various compounds of saline mixtures. The values of the simultaneously measured density and electrical conductivity values were used to calculate the molar volume and molar electrical conductivity of electrolytes. The isotherms of the molar volume are almost linear in nature, which indicates the weak interaction of the components of the melt. The isotherms of molar electrical conductivity have a characteristic outcrop in the area of compositions containing about 30 mol % beryllium fluoride, which may be associated with the formation of complex compounds in the liquid phase.

Keywords: beryllium fluoride, melts, chloride-fluoride electrolyte, density, electrical conductivity, alkaline metals, eutectic chloride

REFERENCES

1. Delimarskiy Yu.K., Zarubickiy O.G. Elektroliticheskoe rafinirovaniye tyazhelykh metallov v ionnykh rasplavakh [Electrolytic refinement of heavy metals in ion melts]. M.: Metallurgiya, 1975. [In Russian].
2. Shchegolev V.I., Lebedev O.A. Elektroliticheskoe poluchenie magniya [Electrolytic produce of magnesium]. M.: Ruda i metally, 2002. [In Russian].
3. Petrov P.A., Sharikov Yu.V. Matematicheskoye modelirovaniye podsistemy upravleniya alyuminiyevym elektrolizerom s obozhhennymi anodami [Mathematical modeling of the control subsystem of aluminum electrolyzer with burned anodes] // Tsvetnyye metally. 2006. **10**. P. 81–84. [In Russian].
4. Arkhipov P., Tkacheva O. The Electrical Conductivity of Molten Oxide-Fluoride Cryolite Mixtures // Materials. 2021. **14**. 7419.
5. Efremov A.N., Kulik N.P., Kataev A.A., Apisarov A.P., Red'kin A.A., Chujkin A.Yu., Arhipov P.A., Zajkov Yu.P. Elektroprovodnost', plotnost' i temperatura likvidusa ekvimol'noy smesi KCl–PbCl₂ s dobavkami oksida svintsa [Electrical conductivity, density and temperature of the liquidate of the equimolar mixture of KCl–PbCl₂ with additives of lead oxide] // Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. 2016. **5**. P. 10–16. [In Russian].
6. Ivanovskiy L.E., Hohlov V.A., Kazancev G.F. Fizicheskaya himiya i elektrohimiya hloraluminatnykh rasplavov [Physical chemistry and electrochemistry of chloral melts]. M.: Nauka, 1993. [In Russian].
7. Minchenko V.I., Stepanov V.P. Ionnyye rasplavy: uprugie i kaloricheskiye svoystva [Ionic melts: elastic and calorific properties]. Yekaterinburg: IVTE UrO RAN. 2008. [In Russian].
8. Katyshev S.F., Desyatnik V.N. Plotnost' i poverkhnostnoye natyazheniye rasplavov sistemy NaF–NaCl–ZrF₄ [The density and surface tension of the melts of the NaF–NaCl–ZrF₄] // Atomnaya energiya. 1998. **84**. № 1. P. 61–64. [In Russian].
9. Katyshev S.F., Shirokova N.V., Teslyuk L.M. Elektroprovodnost' rasplavlennykh smesey LiCl–KF–ZrF₄ [The electrical conductivity of molten mixtures LiCl–KF–ZrF₄] // Elektrokhiimiya. 2017. **53**. № 5. P. 618–621. [In Russian].
10. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Hohlov V.A. Ionnyaya struktura i fiziko-khimicheskiye svoystva galogenidnykh rasplavov [Ionic structure and physico-chemical properties of halogenid melts] // Rasplavy. 1987. № 1. P. 64–73. [In Russian].
11. Shirokova N.V. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh smesey fluorida tsirkoniya s galogenidami shchelochnykh metallov [Physico-chemical properties of molten mixtures of zirconium fluoride with alkaline metals halogenes]. Avtoreferat diss. kand.himich. nauk. Yekaterinburg. 2010. [In Russian].
12. Desyatnik V.N., Katyshev S.F., Raspopin S.P. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavov tetrakhlorida urana s khloridami shchelochnykh metallov [The physicochemical properties of melts of uranium tetrachloride with alkaline metals chloride] // Atomnaya energiya. 1977. **42**. № 2. P. 99–103. [In Russian].

13. Klimenkov A.A., Kurbatov N.N., Raspopin S.P., Chervinskij Yu.F. Plotnost' rasplavlennykh smesey fluorida berilliya s fluoridami shchelochnykh metallov // [The density of molten mixtures of fluoride beryllium with alkaline metals fluorides] // III Ural'skiy nauchnyy seminar po khim. reaktsiyam i prots. v raspl. elektrolitov: Tez. dokl. Perm'. 1982. P. 112–113. [In Russian].
14. Rebrin O.I., Mordovin A.E., Nichkov I.F. Sistema $\text{BeCl}_2\text{--LiCl}$ [System $\text{BeCl}_2\text{--LiCl}$] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1985. **30**. № 10. P. 2663–2665. [In Russian].
15. Rebrin O.I., Nichkov I.F., Mordovin A.E. Plotnost' i elektroprovodnost' rasplavlennykh solevykh smesey khloridov berilliya i natriya [The density and electrical conductivity of molten salt mixtures of chloride of beryllium and sodium] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 1983. **LVII**. № 3. P. 725–728. [In Russian].
16. Rebrin O.I., Mordovin A.E., Nichkov I.F. Sistema $\text{BeCl}_2\text{--CsCl}$ [System $\text{BeCl}_2\text{--CsCl}$] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1986. **31**. № 6. P. 1519–1521. [In Russian].