

УДК 546.831.131+546.832.131

ВЯЗКОСТЬ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$

© 2021 г. К. И. Трифонов^а, А. С. Ларионов^а, В. Е. Кротов^{б, *}, А. Ф. Никифоров^с

^аКовровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева, Ковров, Россия

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^сУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vekro@ihite.uran.ru

Поступила в редакцию 05.09.2020 г.

После доработки 09.10.2020 г.

Принята к публикации 15.10.2020 г.

Определена в интервале температур 563–663 К вязкость 16 составов калиевых хлоралюминатных систем, содержащих 3.8–57.2 и 5.4–30.2 мол. % $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ соответственно. Приведены их температурные зависимости. Наибольшую вязкость имеют бинарные хлоралюминатные смеси, содержащие добавки $HfCl_4$, и наименьшую – $ZrCl_4$. Вязкость трехкомпонентной системы имеет промежуточное значение. Результаты могут быть использованы в технологии разделения тетрахлоридов циркония и гафния.

Ключевые слова: расплав, вязкость, трехкомпонентная система, калия хлоралюминат, циркония тетрахлорид, гафния тетрахлорид

DOI: 10.31857/S0235010621010084

ВВЕДЕНИЕ

В металлургии циркония важное место занимают галогенидные соединения, используемые для получения металла высокой степени чистоты, что диктуется жесткими требованиями к содержанию в нем элементов с большим сечением захвата тепловых нейтронов, к числу которых относится гафний. Одним из наиболее эффективных процессов разделения циркония и гафния является способ экстрактивной дистилляции, основанный на различной летучести из расплавов системы $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ тетрахлоридов циркония и гафния, содержание которых в смеси изменяется от 4 до 24 мол. % [1–3]. Для наибольшей эффективности этого метода нужны данные по ряду физико-химических свойств расплавов, в том числе и по вязкости.

В литературе приводятся сведения по свойствам расплавов индивидуальных компонентов системы $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ [4, 5], но отсутствуют данные для комбинаций соединений, информация по свойствам которых имеет как практическое, так и научное значение.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального определения вязкости расплавов бинарных и тройных смесей тетрахлоралюмината калия с тетрахлоридами циркония и гафния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения вязкости расплавов, содержащих хлориды циркония и гафния, которые имеют значительное давление паров, не могут быть применены осцилляционный и вибрационный методы. В этой связи был использован капиллярный метод с использованием вискозиметра, предложенного в [4, 6]. Он был успешно применен

для определения вязкости расплавов индивидуальных солей легколетучих галогенидов [4, 5, 7].

При проведении исследований были использованы вещества квалификации “ч”. Все операции по их очистке, хранению, приготовлению навесок и сплавов проводили в условиях, исключающих их контакт с атмосферой и влагой [8].

Исходные соли, взятые в необходимом количестве, смешивали и тщательно перетирали в агатовой ступке. Полученную гомогенную смесь переносили в вискозиметр из пирекса или молибденового стекла. Заполненный солями и отпаянный под вакуумом вискозиметр помещали в трубчатую печь с термоблоком из никелевого сплава, который имел продольную щель для просвечивания и фиксации движения уровня расплава. Его определяли с помощью катетометра В-630 с пределом погрешности прибора не более ± 20 мкм. При достижении заданной температуры и необходимой выдержки для гомогенизации и термостабилизации расплава печь с вискозиметром поворачивалась на 180° . В этом положении с помощью катетометра и секундомера фиксировалось время истечения через капилляр определенного объема расплава, заключенного между метками в расширенной части вискозиметра. Калибровку вискозиметра проводили по нитрату калия. Ошибка измерения вязкости в исследованном интервале температур составляла не менее 2.0%. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, показания которой систематически проверяли и корректировали по реперным веществам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определена в интервале температур 563–663 К вязкость хлоралюминатных систем, содержащих 3.8–57.2 и 5.4–30.2 мол. % $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ соответственно. Для всех составов расплавленных смесей найдены методом наименьших квадратов температурные зависимости вязкости в виде линейного уравнения

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T},$$

где A и B – константы; T – абсолютная температура.

Составы расплавов, коэффициенты уравнений и температурные интервалы представлены в табл. 1. В ней также приведены величины вязкости при 648 К. Видно, что максимальные и минимальные ее величины имеют бинарные хлоралюминатные смеси, содержащие добавки $HfCl_4$ и $ZrCl_4$ соответственно. Вязкость трехкомпонентной системы имеет промежуточные значения.

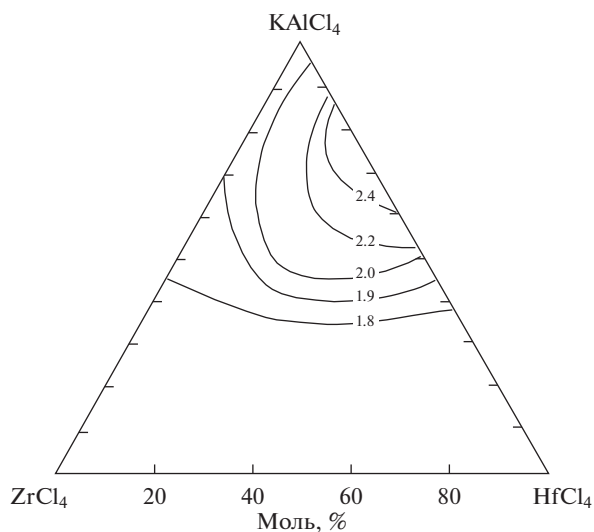
На рис. 1 представлена диаграмма в виде линий постоянной вязкости расплавов системы $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ на концентрационном треугольнике при 648 К. Изовязкозы являются нелинейными, и имеют экстремальный характер. Максимальные отклонения от линейности возрастают при переходе от бинарных смесей $KAlCl_4-HfCl_4$ к тройным с практически эквивалентным соотношением в них тетрахлоридов циркония и гафния.

Такое поведение концентрационных зависимостей вязкости, по-видимому, связано с различной природой солей расплавленных композиций. Тетрахлоралюминат калия является ионным соединением, и в расплавленном состоянии полностью диссоциирует на катионы K^+ и сложные прочные комплексные хлоридные анионы $[AlCl_4]^-$. Тетрахлориды циркония и гафния относятся к промежуточным между ионными и молекулярными расплавами, примыкая ближе к последним. Причем в безводных системах большая реакционная способность характерна для галогенидов Hf(IV) по сравнению с Zr(IV) [9].

Таблица 1. Состав расплава, коэффициенты уравнений температурной зависимости вязкости солевых смесей тетрахлоралюмината с тетрахлоридами циркония и гафния

Компонент, мол. %			Коэффициенты уравнения $\lg \eta = A + B/T$		$\eta \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$ $T = 648 \text{ К}$	$T, \text{К}$
KAlCl_4	ZrCl_4	HfCl_4	$-A$	$B \cdot 10^3$		
81.76	18.24	—	6.7246	2.5948	1.922	573–650
72.36	27.66	—	6.8158	2.6426	1.845	570–653
67.20	37.30	—	6.8054	2.6247	1.742	568–655
42.76	57.24	—	7.2151	2.8965	1.805	572–657
69.84	—	30.16	9.1562	4.2599	2.636	570–661
78.21	—	21.79	8.4382	3.8107	2.796	565–657
86.05	—	13.95	7.6360	3.2499	2.419	573–652
68.25	8.12	23.63	8.6533	3.9057	2.384	569–663
66.76	15.89	17.34	8.2426	3.6197	2.221	575–658
65.36	23.33	11.31	7.7893	3.3065	2.073	565–649
76.98	5.88	17.14	8.0994	3.5517	2.428	563–648
75.76	11.60	12.74	7.7873	3.3239	2.218	568–657
4.59	17.12	8.29	7.4351	3.0789	2.087	570–659
85.15	3.81	11.05	7.5266	3.1645	2.295	573–650
84.33	7.46	8.21	7.3670	3.0482	2.194	568–651
83.40	11.17	5.42	7.1819	2.9162	2.103	569–663

При смешивании расплавов этих солей, вероятно, происходит образование иных структурных образований, которые влияют на вязкостные характеристики среды. Такие явления обычно наблюдаются у смесей галогенидов поливалентных металлов [10].

**Рис. 1.** Диаграмма вязкости $\eta \cdot 10^3$ (Па · с) расплавленных солевых смесей $\text{KAlCl}_4\text{--ZrCl}_4\text{--HfCl}_4$ при 648 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена вязкость 16 составов хлоралюминатных систем, содержащих $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, и найдены их температурные зависимости. Наивысшие и минимальные ее величины имеют бинарные хлоралюминатные смеси, содержащие добавки $HfCl_4$ и $ZrCl_4$ соответственно. Вязкость трехкомпонентной системы имеет промежуточные значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moulin L., Thouvenin P., Brun P. New process for zirconium and hafnium separation // *Zirconium Nucl. Ind. 6-th Int. Symp.* 1984. P. 37–44.
2. Skaggs R.L., Rogers D.T., Hunter D.B. Review of anhydrous zirconium-hafnium separation techniques // *Int. Circ. Bur. Mines. US Dep. Inter.* 1984. № 8963. P. 25.
3. Tangri R.P., Bose D.K., Gupta C.K. Vapor pressure of $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ over melt systems $KCl + AlCl_3$ (1 : 1.04 mol) + $ZrCl_4$ and $KCl + AlCl_3$ (1 : 1.04 mol) + $HfCl_4$ // *J. Chem. and Eng. Data.* 1995. **40**. № 4. P. 823–827.
4. Ниссельсон Л.А., Столяров В.И., Соколова Т.Д. Некоторые свойства жидкого нитрохлорида циркония // *Журн. физической химии.* 1965. **39**. № 2. С. 3025–3032.
5. Ниссельсон Л.А., Соколова Т.Д., Столяров В.И. Некоторые свойства жидкого и парообразного тетраоксида гафния // *Журн. физической химии.* 1967. **41**. № 7. С. 1654–1658.
6. Ниссельсон Л.А., Третьякова К.В. Вискозиметр истечения для работ в широком диапазоне температур и давлений // *Журн. физической химии.* 1969. **43**. № 8. С. 2172–2173.
7. Ниссельсон Л.А., Соколова Т.Д. Плотность, вязкость и поверхностное натяжение трихлоридов алюминия и галлия // *Журн. неорганической химии.* 1965. **10**. № 7. С. 1516–1519.
8. Трифонов К.И., Медведев В.И. Объемные свойства солевых расплавов системы $KAlCl_4$ – $ZrCl_4$ – $HfCl_4$ // *Расплавы.* 2005. № 2. С. 91–94.
9. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н. Взаимодействие тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридами цезия, рубидия и калия и спектры КРС продуктов реакции // *Расплавы.* 2008. № 3. С. 45–49.
10. Смирнов М.В., Степанов В.П., Хохлов В.А. Ионная структура и физико-химические свойства галогенидных расплавов // *Расплавы.* 1987. № 1. С. 64–75.

THE VISCOSITY OF SALT MELTS OF THE $KAlCl_4$ – $ZrCl_4$ – $HfCl_4$ SYSTEM

K. I. Trifonov¹, A. S. Larionov¹, V. E. Krotov², A. F. Nikiforov³

¹*Kovrov State Technological Academy named after V.A. Degtyareva, Kovrov, Russia*

²*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

³*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The viscosity of 16 compositions of potassium chloraluminat systems containing 3.8–57.2 mol % of $ZrCl_4$ and 5.4–30.2 mol % of $HfCl_4$ was determined in the temperature range of 563–663 K. Their temperature dependences are given. Binary chloraluminat mixtures containing $HfCl_4$ additions were found to have the highest viscosity, and those containing $ZrCl_4$ ones had the lowest viscosity. The viscosity of the three-component system has an intermediate value. The obtained results can be used in the technology of separation of zirconium and hafnium tetrachlorides.

Keywords: melt, viscosity, three-component system, potassium chloraluminat, zirconium tetrachloride, hafnium tetrachloride

REFERENCES

1. Moulin L., Thouvenin P., Brun P. New process for zirconium and hafnium separation // *Zirconium Nucl. Ind. 6-th Int. Symp.* 1984. P. 37–44.
2. Skaggs R.L., Rogers D.T., Hunter D.B. Review of anhydrous zirconium-hafnium separation techniques // *Int. Circ. Bur. Mines. US Dep. Inter.* 1984. № 8963. P. 25.
3. Tangri R.P., Bose D.K., Gupta C.K. Vapor pressure of $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ over melt systems $KCl + AlCl_3$ (1 : 1.04 mol) + $ZrCl_4$ and $KCl + AlCl_3$ (1 : 1.04 mol) + $HfCl_4$ // *J. Chem. and Eng. Data.* 1995. **40**. № 4. P. 823–827.

4. Nisselson L.A., Stolyarov V.I., Sokolova T.D. Nekotoryye svoystva zhidkogo nitrokhlorida tsirkoniya [Some properties of liquid zirconium nitrochloride] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 1965. **39**. № 2. P. 3025–3032. [In Russian].
5. Nisselson L.A., Sokolova T.D., Stolyarov V.I. Nekotoryye svoystva zhidkogo i paroobraznogo tetrakhlorida gafniya [Some properties of liquid and vaporous hafnium tetrachloride] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 1967. **41**. № 7. P. 1654–1658. [In Russian].
6. Nisselson L.A., Tretyakova K.V. Viskozimetr istecheniya dlya rabot v shirokom diapazone temperatur i davleniy [Outflow viscometer for work in a wide range of temperatures and pressures] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 1969. **43**. № 8. P. 2172–2173. [In Russian].
7. Nisselson L.A., Sokolova T.D. Plotnost', vyazkost' i poverkhnostnoye natyazheniye trikhloridov al'yuminiya i galliya [Density, viscosity and surface tension of aluminum and gallium trichlorides] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1965. **10**. № 7. P. 1516–1519. [In Russian].
8. Trifonov K.I., Medvedev V.I. Obyomnyye svoystva solevykh rasplavov sistemy $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ [Bulk properties of salt melts of the $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ system] // Rasplavy. 2005. № 2. P. 91–94. [In Russian].
9. Salyulev A.B., Vovkotrub E.G., Strekalovsky V.N. Vzaimodeystviye tetrakhloridov tsirkoniya i gafniya s khloridami tseziya, rubidiya i kaliya i spektry KRS produktov reaktsii [Interaction of zirconium and hafnium tetrachlorides with cesium, rubidium and potassium chlorides and Raman spectra of reaction products] // Rasplavy. 2008. № 3. P. 45–49. [In Russian].
10. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Khokhlov V.A. Ionnaya struktura i fiziko-khimicheskiye svoystva galogenidnykh rasplavov [Ionic structure and physicochemical properties of halide melts] // Rasplavy. 1987. № 1. P. 64–75. [In Russian].