

Межведомственный Совет
по координации научных исследований
по естественным и общественным наукам
при Президиуме УНЦ АН СССР

Пермский политехнический институт
Пермское областное правление ВХО им. Д. И. Менделеева
Пермское областное правление НТО
нефтяной и газовой промышленности
им. академика И. М. Губкина

**Научный семинар
по химическим реакциям
и технологическим процессам
в расплавах солей**

Тезисы докладов
22—23 ноября

Пермь — 1978

Attention Microfiche User,

The original document from which this microfiche was made was found to contain some imperfection or imperfections that reduce full comprehension of some of the text despite the good technical quality of the microfiche itself. The imperfections may be:

- missing or illegible pages/figures
- wrong pagination
- poor overall printing quality, etc.

We normally refuse to microfiche such a document and request a replacement document (or pages) from the National INIS Centre concerned. However, our experience shows that many months pass before such documents are replaced. Sometimes the Centre is not able to supply a better copy or, in some cases, the pages that were supposed to be missing correspond to a wrong pagination only. We feel that it is better to proceed with distributing the microfiche made of these documents than to withhold them till the imperfections are removed. If the removals are subsequently made then replacement microfiche can be issued. In line with this approach then, our specific practice for microfiching documents with imperfections is as follows:

1. A microfiche of an imperfect document will be marked with a special symbol (black circle) on the left of the title. This symbol will appear on all masters and copies of the document (1st fiche and trailer fiches) even if the imperfection is on one fiche of the report only.
2. If imperfection is not too general the reason will be specified on a sheet such as this, in the space below.
3. The microfiche will be considered as temporary, but sold at the normal price. Replacements, if they can be issued, will be available for purchase at the regular price.
4. A new document will be requested from the supplying Centre.
5. If the Centre can supply the necessary pages/document a new master fiche will be made to permit production of any replacement microfiche that may be requested.

The original document from which this microfiche has been prepared has these imperfections:

- missing pages/figures numbered: $\frac{236 \rightarrow 43}{46 \rightarrow 42}$?
 $70 \rightarrow 77$?
- wrong pagination
- poor overall printing quality
- combinations of the above
- other

INIS Clearinghouse
IAEA
P. O. Box 100
A-1400, Vienna, Austria

10/19

JU 790/6317 - 6350

~~790/6317 - 6350~~
790/6317 - 6350

Межведомственный Совет
по координации научных исследований
по естественным и общественным наукам
при президиуме УНЦ АН СССР

Пермский политехнический институт
Пермское областное правление ВХО им. Д. И. Менделеева
Пермское областное правление НТО
нефтяной и газовой промышленности
им. академика И. М. Губкина

НАУЧНЫЙ СЕМИНАР
ПО ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ
В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

Тезисы докладов

22-23 ноября

Пермь - 1978

115

19.182

научный редактор А. Н. Кетов

НАУЧНЫЙ СЕМИНАР
ПО ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ
В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

Тезисы докладов

К печати 10.10.78 г. Формат бумаги 60x90 1/16 Печ. л-ов 6,25
ЛБ 06293 Тираж 200 экз. Цена 53 коп. Зак. 772

Типография ПБВКУ

5

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
УРАНИЛА В РАСПЛАВЛЕННОЙ СОЛЕВОЙ СМЕСИ $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NaF}$

В.Э. Коमारов, В.В. Смоленский

Институт электрохимии УНЦ АН СССР, 620066 г.Свердловск

Измерены равновесные электродные потенциалы двуокиси урана в хлоридно-фторидном расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - x \text{NaF}$, содержащем 1,85 масс. % хлорида уранила при изменении содержания фтор-ионов от 0,5 до 2,0 мол. % в интервале температур 958-1083°K относительно хлорного электрода сравнения.

Получены эмпирические уравнения зависимости равновесного электродного потенциала от концентрации свободных, т.е. не связанных в комплекс с ионами уранила, анионов фтора.

$$E_{\text{UO}_2} = - 1,448 - 0,361 \lg [F^-] \pm 0,007 \text{ в} \quad 958^\circ\text{K}$$

$$E_{\text{UO}_2} = - 1,425 - 0,370 \lg [F^-] \pm 0,008 \text{ в} \quad 1013^\circ\text{K}$$

$$E_{\text{UO}_2} = - 1,410 - 0,381 \lg [F^-] \pm 0,005 \text{ в} \quad 1083^\circ\text{K}$$

Установлено, что в расплаве, находящемся в равновесии с двуокисью урана, образуются анионные комплексные группировки UO_2F_3 (I) и UO_2F_4 (II), соотношение между которыми зависит от концентрации ионов фтора в расплаве и температуры. Найдем эмпирические выражения для температурной зависимости условных констант равновесия реакции образования фторидных комплексов

$$K^I_{\text{UO}_2\text{F}_3} \text{ (I)} = 3,07 + \frac{3113}{T}$$

$$K^II_{\text{UO}_2\text{F}_4} \text{ (II)} = 0,22 + \frac{7440}{T}$$

и температурная зависимость условной константы диссоциации четырехфтористого комплекса уранила до трехфтористого

$$K^I_3 = - 2,85 + \frac{4327}{T}$$

В12

Получена величина изменения условной стандартной энергии Гиббса для реакции образования UO_2F_2 (I) и UO_2F_4 (II) в последовательном электролизе.

ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРОНЦИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ ОБМЕННЫМИ РЕАКЦИЯМИ

Б.А. Хоритко, А.В. Волкович, И.Э. Ничков, А.Г. Ретивский

Уральский политехнический институт, 620002, г. Свердловск
Новомосковский филиал МХТИ, 301670, г. Новомосково

Ранее [1] показана принципиальная возможность извлечения стронция из солевых расплавов при их контакте с натрийсодержащими сплавами тяжелых легкоплавких цветных металлов. Данная работа проведена с целью нахождения оптимума извлечения стронция из расплава $NaCl-KCl-SrCl_2$ обменным взаимодействием со сплавами $Sn-Zn-Na$.

В качестве растворителя использовали эквимолярную смесь $NaCl-KCl$. Опыты проводили в атмосфере сухого очищенного аргона. Поверхность контакта фаз составляла $3,5 \text{ см}^2$.

Для принятия решения при планировании проводили предварительные однофакторные эксперименты. Было выяснено, что увеличение содержания стронция в солевой фазе, натрия и цинка в металлической фазе и массового соотношения $g_{\text{спл.}}/g_{\text{распл.}}$ (где $g_{\text{спл.}}$ - вес металлической фазы, г; $g_{\text{распл.}}$ - вес солевой фазы, г) способствует возрастанию степени извлечения стронция (α_{Sr}) из солевого расплава. Температура при этом не оказывает существенного влияния. Учитывая это, в качестве варьируемых факторов были выбраны следующие:

- x_1 - содержание натрия в сплаве, масс. %
- x_2 - содержание хлорида стронция в солевой фазе, масс. %
- x_3 - содержание цинка в сплаве, масс. %
- x_4 - массовое отношение $g_{\text{спл.}}/g_{\text{распл.}}$

В качестве плана была реализована полуреплика 2^{4-1}_{III} заданная генерирующим соотношением $x_4 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$. Для исключения влияния систематических ошибок проводили рандомизацию опытов.

Математическая модель, адекватно описывающая процесс

извлечения стронция из солевой фазы, представлена уравнением регрессии

$$Y = 54,64 + 1,92x_1 + 2,66x_2 + 1,64x_3 + 7,8x_4$$

По возрастающему влиянию на степень извлечения факторы можно расположить в следующем порядке: массовое соотношение $g_{\text{спл.}} / g_{\text{распл.}}$, содержание хлорида стронция в солевом расплаве, содержание натрия в исходном сплаве, содержание цинка в исходном сплаве.

Поиск оптимальной области протекания процесса извлечения стронция проводили методом Бокса-Уилсона. За оптимальную точку принята, полученная точка опытов крутого восхождения $\alpha_{S_2} = 89,91\%$, которой соответствуют значения факторов:

- концентрация натрия в исходном сплаве - 6,4 масс.%,
- концентрация хлорида стронция в солевом расплаве - 4,55 масс.%,
- концентрация цинка в исходном сплаве - 42 масс.%,
- соотношение $g_{\text{спл.}} / g_{\text{распл.}}$ - 4,75

И. А.В. Волкович, Б.А. Хоринко, И.Ф. Ничков, А.Ф. Разинков, "Взаимодействие натрийсодержащих сплавов висмута, свинца, олова и кадмия с расплавами NaCl-KCl-SrCl_2 ", Депонировано в ВИНИТИ, № 715 Деп. от 6 марта 1978 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ В СРЕДЕ РАСПЛАВА-ОКИСЛИТЕЛЯ

А.Н. Кетов, В.Г. Тропин, Б.Е. Шенфельд,

Пермский политехнический институт, 614000, г.Пермь
Производственное объединение "Пермнефтеоргсинтез", г.Пермь

Ранее [1] было показано, что расплав из $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и V_2O_5 проявляет каталитические свойства в реакции окисления диоксида серы в триоксид. В связи с проблемой утилизации сернокислотных отходов, содержащих органические соединения, представляло интерес изучить термическое разложение серной кислоты процесса алкилирования в расплаве $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-V}_2\text{O}_5$, обладающем сильными окис-

Для осуществления анализа возмозжна в области распада по-
казательная тенденция к увеличению относительности содержания
элементов в газе, особенно в составе кислоты, которая может
образовываться в виде, триоксида серы и гексафторида
и более предпочтительны реакции неполного окисления, при
образовании углерода. Для осуществления реакции
с органическими веществами до воды и диоксида угле-
рода, для получения кислорода, необходим избыток кислорода.

В ходе исследований было выяснено влияние температуры,
содержания подаваемого воздуха и содержания V_2O_5 в расплаве на
процесс окисления органических веществ, отношение в газах три-
оксида и диоксида серы, а также отношение в расплаве V_2O_5 и V_2O_4 .
Установлено, что с повышением температур от 500 до 600°C
и коэффициент избытка воздуха от 1 до 2,5 полнота окисления
углеводородов и отношение V_2O_5/V_2O_4 непрерывно увеличивается.
На кривой степени окисления диоксида серы в триоксид - темпера-
тура наблюдается максимум при 550°C. С ростом содержания V_2O_5
в расплаве полнота окисления органических составляющих кислот
и относительная доля триоксида серы в газах термического разло-
жения возрастает.

Установлено каталитическое действие расплава $V_2O_5-V_2O_4$
на процесс окисления содержащихся в кислоте органических веществ
свободным кислородом.

И. Л.Н. Костин, А.Н. Кетов, Н.И. Чикишев, В.В. Печковский.
Сб. Исследования в области неорганической технологии. Л.,
Изд. "Наука", 1972.

КОНВЕРСИЯ СЕРОВОДОРОДА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ

Л.А. Перемозчиков, Б.П. Ваньков, В.И. Мажкина,
Н.И. Чикишев, Л.П. Костин, А.Н. Кетов

Пермский фармацевтический институт, 614000, г.Пермь

Проведён обзор публикация за последние годы, относящиеся
к очистке, утилизации и переработке промышленных, бытовых газов,

содержания различных процент сероводорода, из которого видно, что сведения об использовании расплавленных сред для окисления сероводорода отсутствуют. Имеется только единственная работа, где указывается на возможность использования расплавов карбонатов натрия, калия, лития или смеси этих веществ для окистки газов от сероводорода.

В экспериментальной части работы проведено исследование кинетики газо-воздушной смеси с содержанием сероводорода до 4,2 об.% в барботажном режиме в расплаве на основе гидросульфата калия с содержанием пятиокиси ванадия от 10 до 40 масс.%. Опыты проводились на установке аналогично той, которую использовали при изучении окисления диоксида серы в расплавленных катализаторах.

Получены данные по конверсии сероводорода в среде расплава от скорости барботирования газо-воздушной смеси через расплав, от температуры и состава расплава, от содержания в газо-воздушной смеси сероводорода. Полученные закономерности по конверсии сероводорода сопоставлены с соответствующими данными по окислению сернистого ангидрида в аналогичных расплавах. Обсуждены вопросы о взаимодействии сероводорода с компонентами расплава. Рассчитаны, исходя из экспериментальных данных, степени конверсии сероводорода в серный ангидрид, которая в ряде опытов достигала 35%.

КОНВЕРСИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА РАСПЛАВЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ДВОЙНОГО КОНТАКТИРОВАНИЯ

Б.П. Ваньков, Г.В. Мияков, Л.А. Первозчиков, Л.П. Костин

Пермский фармацевтический институт, 614000, г.Пермь

На последовательно соединенных реакторах, которые ранее применялись для изучения процесса конверсии сернистого ангидрида в расплавленных средах, проведено окисление газо-воздушной смеси с содержанием диоксида серы 10 и 16 об.% при различных температурах.

Конструкция установки предусматривала проводить анализ

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ
КАРНАЛИТА НА ПРОЦЕСС ЕГО ПЛАВЛЕНИЯ

Р.П. Мелехова, Э.И. Савинкова

Медицинский институт, г. Свердловск
Политехнический институт, 620002, г. Свердловск

Представлены результаты исследования влияния содержания влаги в обезвоженном на первой стадии карналите на состав получаемого расплава при различных режимах плавления.

Плавлению при 500, 540 и 580° (табл. 1) и плавлению с одновременным хлорированием хлористым водородом при 540° (табл. 2) подвергался карналит с 4,00; 3,50 и 2,50% H₂O, содержащий соответственно 1,85; 1,85 и 2,25% MgO.

Таблица 1.

H ₂ O, масс. %	t, °C	Состав расплава, масс. %				Степень гидро- лиза MgCl ₂ при плавлении, масс. %
		MgCl ₂	MgO _{обл.}	MgO _{свод.}	MgOHCl	
4,00	500	47,24	2,74	0,56	7,21	4,07
	580	46,93	2,96	2,10	3,26	5,11
3,50	500	47,65	2,55	0,55	7,60	3,11
	540	47,29	2,71	1,29	5,41	4,02
2,50	580	47,11	2,89	2,06	3,15	4,79
	500	49,35	2,62	1,62	3,80	1,61

Таблица 2.

H ₂ O, масс. %	Состав расплава, масс. %			
	MgCl ₂	MgO _{обл.}	MgO _{свод.}	MgOHCl
4,00	53,60	0,44	0,14	1,14
3,50	52,20	1,06	0,38	2,59
2,50	48,15	2,00	1,10	3,43

12

Показано, что при плавлении без подачи хлористого водорода увеличение содержания воды приводит к повышению степени гидролиза $MgCl_2$. Содержание $MgOHCl$ также возрастает и значительно превышает равновесное. Последующий процесс такого расплава в реакционных камерах ведет к образованию значительного количества MgO . Т.е. увеличение содержания воды в карналите отрицательно влияет на расходные коэффициенты сырья и состав получаемого расплава по существующей технологии.

Плавление в атмосфере хлористого водорода (35 кг в пересчете на 1 т карналита) показало, что степень гидролиза $MgCl_2$ снижается, причем повышение содержания воды в карналите способствует более интенсивному хлорированию $MgOHCl$ и получению расплава с содержанием MgO , удовлетворяющим требованиям электролиза. Положительное влияние воды в "обезжиренном" карналите состоит в создании соответствующего $P_{HCl} : P_{H_2O}$, которое способствует более полному переводу в расплав без термического разложения до MgO твердых продуктов гидролиза $MgCl_2$ и последующему их хлорированию.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИХЛОРИДА ПЛУТОНИЯ С КИСЛОРОДОМ
В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г.П. Савочкин, О.Б. Сжиба, Г.В. Савинов

Научно-исследовательский институт атомных реакторов
им. В.И. Ленина, 33510, г. ДIMITРОВГРАД

Виз

ок

содержания воды
получаемого

с одно-
(табл. 2)
жаний сост-

табл. 1.

степень гидро-
лиза $MgCl_2$ при
плавлении, масс. %

- 4,07
- 5,11
- 3,11
- 4,02
- 4,79
- 1,61

табл. 2.

$MgOHCl$

- 1,14
- 2,59
- 3,43

Процессы окисления трихлорида плутония кислородом в расплавах хлоридов щелочных металлов изучены очень слабо. Известны спектрофотометрические исследования продуктов такого взаимодействия в некоторых расплавах-растворителях [1-3]. Однако спектрофотометрический метод обладает рядом недостатков, ограничивающих его применение.

В настоящей работе измерены суммарные концентрации хлоридов плутония в расплавах $NaCl-2Cl_2$, $KCl-KCl$ и $3KCl-2KCl$, находящихся в равновесии с хлоркислородной газовой фазой и твердой фазой двуокиси плутония. Анализ зависимости равновесной кон-

концентрация ионизированных парциальных давлений хлора и кислорода (расплав $MgCl_2-KCl$) позволяет предположить, что в расплаве, кроме известных форм хлоридов плутония: $PuCl_3$, $PuCl_4$, $PuCl_5$ и PuO_2Cl_2 , [1], существуют также оксихлориды плутония промежуточного состава: $PuOCl_n$.

Изучена растворимость оксихлорида $PuOCl$ в вышеуказанных расплавах.

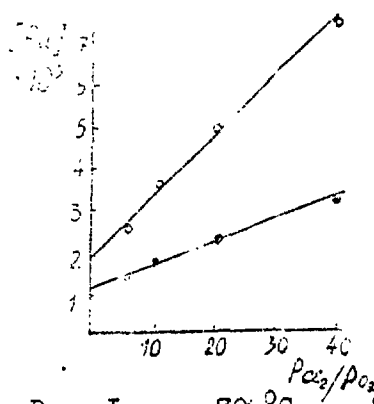


Рис. 1. ○ - 70°C, ● - 840°C

1. Swanson J.L. *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 438
2. Landzessa G., Duszkaets G. *Тезисы Докл. АН УССР, Сер. Хим. Наук*, 19 (1974) 1059
3. Ю.П. Савочкин и др. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по физической химии ионных расплавов, ч. I., Киев, "Наукова думка", 1976, с. 18.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И КАЧЕСТВА ПЛАВА СУЛЬФАТА БАРИЯ

В.Я. Кошкарлов, Г.А. Трутнев, Р.Н. Гимзев, Ю.М. Абизгильдин, Ю.Н. Коньшин, Н.Е. Казакова, З.И. Надимова

Уфимский нефтяной институт
Производственное объединение "Пермнефтеоргсинтез",
г. Пермь

В настоящее время при восстановлении сульфата бария используют доменный кокс, содержащий до 15-19% золы. Последняя, переходя в плав, значительно снижает его качество.

На основании лабораторных исследований, в которых был применен в качестве восстановителя высокосернистый нефтяной кокс, были проведены промышленные испытания по восстановлению баритовых концентратов (сульфат бария 90-92%) нефтекоксом (серы 4-5%, летучих 7-11%, золы 0,5-1,5%).

орода
расп-
ния
рида
вах.

В период испытаний весовое соотношение нефтехококс:барит изменяли от 1:5 до 1:7, производительность печи от 5 до 8 т/час.

На основании результатов промышленных исследований было рекомендовано вести восстановление барита при весовом соотношении нефтехококс:барит (1:6)-(1:7) против 1:4 по обычной технологии, производительность печи 6-7,5 т/час по бариту, продолжительность пребывания материала в печи 1,5-2 часа (2-2,5 часов при обычной работе).

8(1964)438

708

74) 1059

и докладов
по физик-
лов,
", 1976,

Внедрение рекомендаций в производство бариевых солей позволило значительно повысить технико-экономические показатели:

1. Производительность возросла на 20-30 %;
2. Расход восстановителя снизился на 20-30 %;
3. Температура в реакционной зоне печи уменьшилась на 50-100°C;
4. Содержание водорастворимых солей бария в плаве повысилось на 2-5 %;
5. Выход шлама сократился на 15 %, что позволило сократить расход соляной кислоты;
6. Процесс обжига проходил в более стабилизированном технологическом режиме;
7. Облегчилась работа станции отстоя и фильтрации раствора $BaCl_2$;
8. Содержание сернистого ангидрида в отходящих газах снизилось на 20-30 %.

РА

в,
за-

Для повышения эффективности использования высокосернистого нефтяного кокса в производстве бариевых солей нефтехококс должен соответствовать следующим техническим условиям:

- крупность менее 8 мм,
- содержание серы до 4-6 %,
- содержание летучих до 10-15 %,
- содержание золы менее 1,5 %.

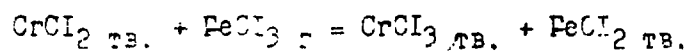
я исполь-
и пере-

Годовой экономический эффект составил 38 руб. на 1 тонну высокосернистого нефтяного кокса.

бча
ной
ленин
и (сери

15

хрома через слой образующегося хлорного хрома. Механизм постепенного проникновения зоны реакции вглубь частицы исследован с помощью микрофотографии. С увеличением степени хлорирования возрастает толщина слоя хлорного хрома на поверхности частицы и одновременно происходит разрушение волокон исходного оттержденного сплава $\text{CrCl}_2\text{-FeCl}_2\text{-FeCl}_3$. При повышении концентрации хлорного хрома в образцах от 25 до 80 масс. % хлорное железо практически не удаляется в газовую фазу. При дальнейшем хлорировании и увеличении содержания хлорного хрома более 80 масс. % происходит резкое снижение содержания двухвалентного железа в образцах. Газообразное хлорное железо при содержании хлорного хрома в образце менее 80 масс. % реагирует по реакции



Для снижения содержания Fe^{2+} в хлорном хrome до 0,1-0,5% необходим избыток газообразного хлора. Избыток хлора, подаваемого на вторую стадию хлорирования, может быть использован на первой стадии хлорирования феррохрома, где он полностью утилизируется.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ХЛОРИРОВАНИЮ МАРГАНЦЕ- СОДЕРЖАТЕГО СЫРЬЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДНЫХ СОЛЕЙ

В.Г. Кочерженко, Г.А. Мардосевич, С.Ю. Воротынцева

Металлургический завод "Сибэлектросталь", 660050,
г. Красноярск

Хлорировали силикомарганец марки СМН-17, ферромарганец ФМН-3 и рудовосстановительную шихту, состоящую из концентрата марганцевой руды месторождения "Ушкатын-3" с добавкой "спектрального" угля в количестве 10-11 масс. % Крупность сырья 0,074 мм. В качестве расплавленной среды использовали хлориды натрия, марганца и их эвтектическую смесь состава $3 \text{ NaCl} \cdot \text{MnCl}_2$.

Опыты, проведенные при температурах 550, 750, 850, 950°C и продолжительностью 30, 60, 120 мин., показали, что во всех указанных средах марганец наиболее полно (на 99-99,6%) хлорируется при температуре 950°C в течение 60 мин. Однако чистый по примесям хлорид марганца получен при хлорировании силико- и ферромар-

ганца в расплаве хлорида марганца.

При этом по увеличению степени хлорирования испытанное сырье располагается в следующий ряд: силикомарганец, ферромарганец и рудовосстановительная лихта.

На примере хлорирования рудовосстановительной лихты при оптимальных условиях показаны следующие преимущества процесса в жидкой среде по сравнению с хлорированием по принципу "твердое тело - газ": выше скорость реакции и отсутствие спекания лихты.

По результатам лабораторных исследований для опытно-промышленных испытаний выданы следующие технологические параметры: температура процесса 950°C, продолжительность 60 мин., отношение твердого к жидкому (Т:Ж) 1:10, крупность сырья 0,074 мм, расход хлора 2,3 кг/кг сырья. В качестве исходного сырья рекомендован ферромарганец, расплавляющая среда - хлорид марганца.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКСИДОВ 4-Х-ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ MO_2 С ФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

B12, B13

А.И. Коркова, В.А. Митрофанова.

И.А. Коршунов, С.Б. Слюба, Г.Н. Казанцев

нием восстановителем с повышенным содержанием хрома в расплаве не удаётся избежать спекания лихты при увеличении температуры. Газообразное сырье менее

до 0,1-0,5% ... использован на ... утилизи-

И.А. Коршунов, С.Б. Слюба, Г.Н. Казанцев

стницава ... 660050,

омарганец ... 0,074 мм. ... натрия, марганца ... 850, 950°C ... во всех указанных случаях хлорируется ... по применению ... и ферромар-

Изучено поведение фосфата циркония $Zr(HPO_4)_2$ в расплаве $NaCl$ и KCl . Показано, что фосфат циркония $Zr(HPO_4)_2$ взаимодействует с хлоридами щелочных элементов, например, натрия и калия, при нагревании. При этом образуются двойные фосфаты вида $M^I Zr_2(PO_4)_3$ где M^I - щелочной элемент, и фосфаты щелочных элементов. В качестве промежуточного продукта может образоваться пирофосфат $Zr_2P_2O_7$.

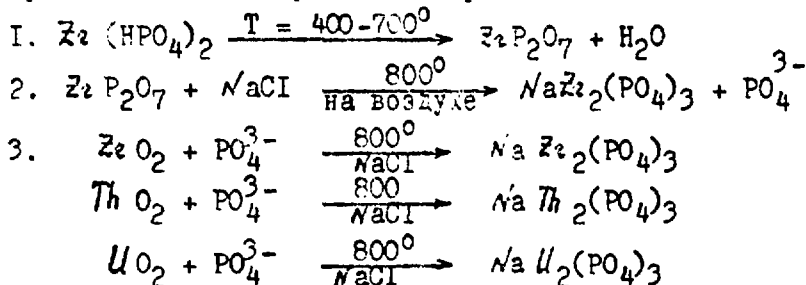
Исследовано взаимодействие оксидов 4-валентных элементов ZrO_2 , ThO_2 , UO_2 с фосфатом $Zr(HPO_4)_2$ и пирофосфатом $Zr_2P_2O_7$ в расплаве $NaCl - KCl$ при 700°C. О протекании реакций судили на основании данных рентгенографического анализа твердых фаз, выделенных из расплава.

В продуктах реакции установлено присутствие двойных фос-

фатов $MZ_2(PO_4)_3$, $MTh_2(PO_4)_3$, $MU_2(PO_4)_3$. Глубина протекания реакции зависит от времени нагревания и условий приготовления исходных оксидов. Показана роль химически активной группы PO_4^{3-} , образующейся при взаимодействии фосфата или пирофосфата циркония с расплавом хлоридов, на полноту протекания реакции фосфата и оксида.

Показано, что реакция $MO_2 + \text{фосфат циркония}$ протекает практически до конца за 4 часа при 700° (для свежеприготовленного оксида).

Предложена схема протекания процесса:



Аналогично протекают реакции в присутствии KCl с образованием соответствующих двойных фосфатов Zr и Zr, Th, U .

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРЦИРКОНАТА КАЛИЯ С ХЛОРИСТЫМ МАГНИЕМ

812

Г.И. Белкин

Соликамский магниевый завод, 618500, г.Соликамск

Основными физико-химическими методами исследования служили термография, рентгенография и инфракрасная (ИК) спектроскопия [1,2].

Для исследования были приготовлены смеси следующего состава: $K_2ZrF_6 - MgCl_2$: 2:1; 1:1; 1:3; 1:4; 1:5.

На рисунке приведена термограмма смеси $MgCl_2 + K_2ZrF_6$ (3:1) в токе аргона.

Аналогичный вид имеют и термограммы с другими составами исходной смеси. На термограмме наблюдается ряд эффектов. Эндотермические эффекты при 230° и $280^\circ C$ характеризуют полиморфные

превращения $K_2ZrF_6 \rightarrow \alpha - K_2ZrF_6 \rightarrow \beta - K_2ZrF_6 \rightarrow \gamma - K_2ZrF_6$.

Два экзотермических эффекта при 390°C и 450°C обусловлены взаимодействием между хлористым магнием и фторцирконатом калия. Во время опыта, начиная с температуры около 500°C, наблюдалось сильное газовыделение в виде белых паров $ZrCl_4$, которые субли-

мировались в отводящих трубках в белый порошок. Твердые продукты реакции после опыта подвергали химическому и рентгенофазовому исследованиям. Определяли содержание Cl^- и Mg^{++} в растворе после водного выщелачивания твердого продукта, оставшегося в осадке. Хлористый магний в ходе реакции с фторцирконатом калия переходит из растворимого состояния в нерастворимое. Реакция между хлористым магнием и фторцирконатом калия имеет место уже при температуре 400°C.

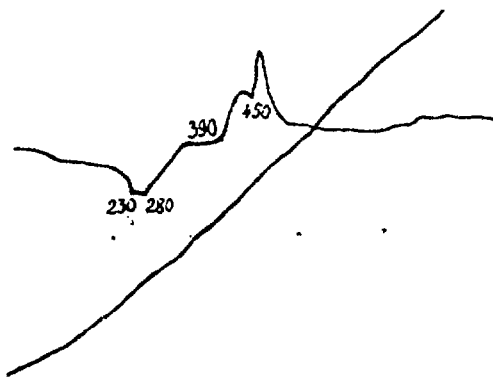
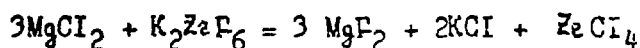


Рис. Термограмма
 $K_2ZrF_6 + MgCl_2$ (1:3)

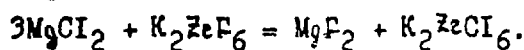
Химический и рентгенофазовый анализы выделенного осадка показали, что $MgCl_2$ переходит в процессе реакции в MgF_2 . Анализ полученных данных показывает, что в твердом продукте реакции содержится главным образом две фазы KCl , MgF_2 ; имеется ряд дополнительных линий, отнесение которых к каким-либо веществам является весьма затруднительным.

На рентгенограмме продукта реакции после термостирования смеси состава 1:1, кроме KCl и MgF_2 , содержатся также линии исходного продукта фторцирконата калия.

Суммарный процесс в системе, состоящей из 3 частей хлористого магния и 1 части фторцирконата калия, описывается уравнением:



При полной возгонке $ZrCl_4$ в твердых продуктах останутся MgF_2 и KCl , причём содержание хлора должно уменьшаться от 37,8% до 27,0%, а магния - возрастать от 12,7% до 17,5%. При исключении возгонки тетраоксида циркония реакция протекает с образованием K_2ZrCl_6 [3]



1. Червильский, В.И., Уманецкая Е.И., Практические задачи по физике, М., 1950 г.
2. Уманецкая Е.И., Задачи по рентгеновской дифракции, М., 1950 г.
3. Променская А.С., Книга задач, Издательство ЯИ., М., 1950 г.

ВОЗДЕЙСТВИЕ КИНЕТИКИ И УСЛОВИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ФТОРЦИРКОНАТА КАЛИЯ С ХЛОРИСТЫМ МАГНИЕМ

Г.И. Белкин

Сольчанский магниевый завод, 616500, г. Сольчанск

В задачу экспериментов входило исследование условий взаимодействия фторцирконата калия с хлористым магнием. В табл. I приведены данные влияния условий взаимодействия хлористого магния с фторцирконатом калия на состояние магния.

Таблица I

Влияние условий взаимодействия хлористого магния с фторцирконатом калия на состояние магния

№ п/п	Соотношение K_2ZrF_6 $MgCl_2$	Температура, °C	Время, час	Содержание, %				Изменение веса
				Магния растворимого		Хлора		
				исходное	конечное	исходное	конечное	
1	1:1	300	1,0	6,35	5,0	18,7	18,5	1,0
2	1:1	400	0,5	6,35	3,24	18,7	18,3	1,4
3	1:1	450	0,25	6,35	1,2	18,7	17,75	1,2
4	1:1	450	1,0	6,35	0,5	18,7	18,4	1,6
5	1:1	600	1,0	6,35	0,24	18,7	18,3	6,0
6	1:1	700	0,5	6,35	0,1	18,7	18,4	-
7	3:1	400	1,0	12,7	10,08	37,8	37,6	1,9
8	3:1	500	1,0	12,7	6,48	37,8	-	3,72
9	3:1	600	1,0	12,7	3,10	37,8	35,5	5,92
10	3:1	700	1,0	12,7	1,4	37,8	35,5	7,4

Как видно из таблицы 1, реакция между хлористым магнием и фторцирконатом калия имеет место уже при температуре 400°C. При этом магний переходит в нерастворимое состояние, т.е. в MgF_2 . С повышением температуры и продолжительности опыта количество нерастворимого магния уменьшается.

Исследование кинетики процесса взаимодействия между хлористым магнием и фторцирконатом калия по изменению веса за счёт выделения $ZrCl_4$ провести затруднительно. В первую очередь это связано с тем, что $ZrCl_4$ связывается хлористым калием в K_2ZrCl_6 . Температура возгонки $ZrCl_4$ равна 330°C.

В связи с этим были проведены кинетические исследования по скорости перехода магния в нерастворимое состояние на установке, практически исключая возгонку $ZrCl_4$, а именно в тиглях без тока инертного газа. Результаты для сплавов $MgCl_2 : K_2ZrF_6 = 5:1$ приведены в таблице 2. Содержание магния в исходной смеси - 12,7%.

Таблица 2

Кинетика перехода магния в нерастворимое состояние

№ опытов	Температура, °C	Время, час	Г-м Mg % Кон
1	540	0,5	6,2
2	540	1,0	4,8
3	540	1,5	3,6
4	640	0,5	2,6
5	640	1,0	2,16
6	700	0,5	1,3
7	700	1,0	1,08
8	700	1,5	0,48

Полученные данные показывают, что при пониженных температурах (при 540°C) переход магния в нерастворимое состояние протекает относительно медленно, в то же время как при 700°C этот переход практически заканчивается в течение полчаса [1,2,3].

И. Г.И. Белкин, М.В. Чухров "Исследование диаграммы плавкости фторцирконата калия с отработанным электролитом". Тезисы

№ опыта	Изменение веса, г	
	исходный	конечный
7	18,5	1,0
7	18,3	1,4
7	17,75	1,2
7	18,4	1,6
7	18,3	5,0
7	18,4	-
8	37,6	1,9
8	-	3,72
8	35,5	5,92
8	35,5	7,4

научного семинара по химическим реакциям и технологическим процессам в расплавах солей. Пермь, 1978.

2. Г.И. Белкин, М.В. Чухров "Исследование диаграммы плавкости фторцирконата калия с карналлитом". Тезисы научного семинара по химическим реакциям и технологическим процессам в расплавах солей. Пермь, 1978.

3. Г.И. Белкин "Исследование химизма взаимодействия фторцирконата калия с хлористым магнием". Тезисы научного семинара по химическим реакциям и технологическим процессам в расплавах солей. Пермь, 1978.

О ХИМИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ХЛОРИСТЫМ МАГНИЕМ И ФТОРЦИРКОНАТОМ КАЛИЯ

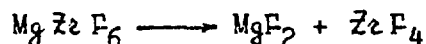
Г.И. Белкин

Соликамский магниевый завод, 618500, г. Соликамск

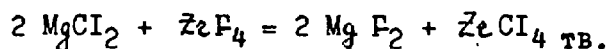
Полученные результаты [1,2,3,4] позволяют предположить следующий химизм взаимодействия между хлористым магнием и фторцирконатом калия. При температуре около 390°C хлористый магний вступает в экзотермическую реакцию обменного разложения с фторцирконатом калия:



Фторцирконат магния, по-видимому, не является устойчивым соединением и разлагается на фторид и четырехфтористый цирконий:



Образовавшийся четырехфтористый цирконий затем вступает в реакцию с исходным хлоридом магния:

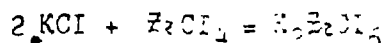


Протеканием указанных выше трех процессов можно объяснить экзотермические эффекты на термограмме [3] в интервале температур 390-450°C.

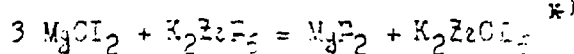
Образующийся четыреххлористый цирконий частично возгоняется и выделяется из системы в виде белых паров, что было показано экспериментально, и частично связывается хлористым калием

в хл
гноло
омы п
ичного
вссам
твия ф
его се
вссам
кали
риде
(5:7
М
кон
мере
Особ
да х
ликамо
вид
предпо
магни
ристы
ожени
что
ране
ся ус
истый
да
усл
тем в
то
цир
жно
рвале
I.
3.
4.
ично
что б
ористы

в хлорцирконат калия:



Таким образом, суммарный процесс взаимодействия хлористого магния с фторцирконатом калия без учета возгонки четыреххлористого циркония описывается следующим уравнением реакции:

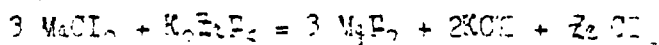


Именно при соотношении хлористого магния и фторцирконата калия, равном 3:1, цирконий удается полностью перевести в хлоридное соединение, а магний - в нерастворимый фторид.

Результаты опытов показывают, что при соотношениях (4:1), (5:1) в твердом продукте реакции остается хлористый магний.

Если процесс взаимодействия хлористого магния с фторцирконатом калия проводить в токе инертного газа, то ZrCl_4 по мере образования будет частично удаляться из систем, возгоняться. Особенно бурно это происходит при температурах выше 700°C, когда хлорцирконат калия уже неустойчив.

Если принять, что весь цирконий уходит в газовую фазу в виде ZrCl_4 , то суммарная реакция будет иметь следующий вид:

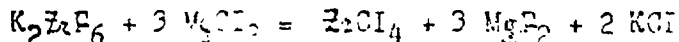


В твердых продуктах реакции остается MgF_2 и KCl . Это подтверждает рентгенофазовый анализ твердой фазы.

Рентгенофазовый анализ сплавов K_2ZrF_6 и MgCl_2 показывает, что во всех исследованных нами сплавах имеются линии новых фаз, ранее обнаруженных в сплавах карналлита с K_2ZrF_6 .

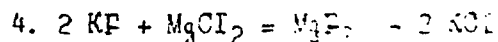
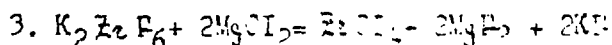
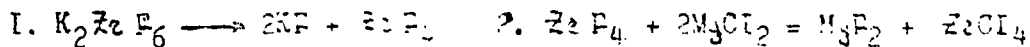
При работе с карналлитом ZrCl_4 взаимодействует с хлоридами калия и натрия с образованием K_2ZrCl_6 и Na_2ZrCl_6 .

Если исходить из состава карналлита (52% вес. MgCl_2) и условий полного разложения исходного K_2ZrF_6 по реакции:



то необходимое весовое соотношение компонентов карналлит-фторцирконат-калия составит 1,32:1.

* Не исключено протекание реакций:



1. Г.И. Белкин, М.В. Нухров "Исследование системы фторцирконата калия - обработанный электролит". Тезисы научного семинара по химическим реакциям и технологическим процессам в расплавах солей. Пермь, 1978.
2. Г.И. Белкин, М.В. Нухров "Исследование диаграммы плавкости фторцирконата калия с карналым". Тезисы научного семинара по химическим реакциям и технологическим процессам в расплавах солей. Пермь, 1978.
3. Г.И. Белкин "Исследование химизма взаимодействия фторцирконата калия с хлористым магнием". Тезисы научного семинара по химическим реакциям и технологическим процессам в расплавах солей. Пермь, 1978.
4. Г.И. Белкин "Исследование кинетики и условий взаимодействия фторцирконата калия с хлористым магнием". Тезисы семинара, 1978 г.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАСПЛАВАХ

Л.В. Танголеев, С.С. Бекряжская, Л.В. Яхана, Г.И. Клыч

Производственное объединение "Пермнефтеоргсинтез", г.Пермь
 Политехнический институт, 614000, г. Пермь

Изучен процесс крекинга нефтяных углеводородов в расплавленной системе $K_2O-V_2O_5$. Процесс проводили в реакторе барботажного типа. Сырье представляло собой вакуумный газойль (ВГ) со следующими свойствами: ρ_4^{20} 0,895; η_{50}^{13} сст.; температура застывания +18°C; групповой химический состав, масс.-%: парафино-нафтеновые углеводороды 52,09; легкие ароматические углеводороды 32,02, тяжелые ароматические углеводороды 2,55; смолы 3,26; фракционный состав, масс.-%: температура начала кипения 292°C, 10% перегоняется до 328°C, 30% перегоняется до 382°C, 90% перегоняется до 440°C, конец кипения 484°C.

Образовавшиеся в результате крекинга газообразные и жидкие углеводороды фракции н.в. - 130°C анализировали методом газожидкостной хроматографии.

Роль среды катализатора выполнял газокислородный окислитель $K_2O-V_2O_5$, содержание V_2O_5 в котором изменялось от 50 до 69 мол.%. Показано, что повышение концентрации V_2O_5 в расплаве приводит к увеличению выхода бензиновой фракции (в.к. - $120^\circ C$) от 3-4 об.% до 13 об.%.

С целью изучения влияния условий проведения процесса крекинга ВГ на выход и состав образуемых продуктов в системе 3I мол.% K_2O - 69 мол.% V_2O_5 был поставлен факторный эксперимент типа 2^3 . В качестве функций отклика использовали выход бензиновой фракции, концентрации этилена в газовой части и отношение пропилена к этилену.

Таблица I

Уровни факторов и интервалы их варьирования

Факторы	Уровни			Интервал варьирования	Единица измерения
	верхний	основной	нижний		
Температура X_1	560	515	470	45	$^\circ C$
Высота расплава X_2	24	18	12	6	см
Расход сырья X_3	124	93	62	31	г/час

Таблица 2.

Матрица эксперимента типа 2^3

№ пп	Условия проведения опытов			Функции отклика		
	X_1	X_2	X_3	Выход бензина на сырье, масс. % (Y_1)	Концентрация этилена, об.% (Y_2)	$\frac{C_3H_6}{C_2H_4}$ (Y_3)
1	560	24	124	7,23	28,23	0,62
2	470	24	124	3,89	24,58	0,53
3	560	12	124	4,47	17,70	0,73
4	470	12	124	5,98	35,61	0,27
5	560	24	62	13,19	16,19	0,74
6	470	24	62	8,04	21,53	1,11
7	560	12	62	9,75	16,91	0,85
8	470	12	62	10,00	6,85	0,49

фторцирконата
того семинара по
в расплавах
и влажностях
ного семинара
осам в распла-
на фторцирко-
го семинара
осам в распла-
взаимодействую-
и семинара,
СМАВАХ
Г.И. Казя
Синтез", г.Пермь
ов в расплав-
того барбо-
азойль (ВГ)
температура
исс. %: пара-
ческие угле-
2,55; смолы
та кипения
до $382^\circ C$,
азные и жидкие
тодом газо-

Рассчитанные уравнения регрессии имеют вид:

$$y_1 = 7,76 + 0,71x_1 + 0,14x_2 - 2,37x_3,$$

$$y_2 = 20,28 - 1,87x_1 + 1,01x_2 + 4,91x_3,$$

$$y_3 = 0,67 - 0,07x_1 + 0,08x_2 - 0,13x_3$$

Все коэффициенты уравнений значимы. Исключение составляет коэффициент при x_2 уравнений, описывающих зависимость выхода бензиновой фракции и концентрации этилена в газообразных продуктах реакции. Это свидетельствует о том, что выбранные интервалы изменения высоты слоя катализатора оказывают меньшее влияние на выход бензиновой фракции и концентрацию этилена в газе, чем изменение температуры опыта и расхода сырья.

Без учета членов x_2 уравнения принимают вид:

$$y_1 = 7,76 + 0,71x_1 - 2,37x_3,$$

$$y_2 = 20,28 + 1,87x_1 + 4,91x_3$$

С помощью критерия Фишера проверена адекватность уравнений. Полученные уравнения достаточно хорошо описывают поверхность отклика. При повторном пропускании фракции жидких продуктов, имевших температуру кипения выше 300°C , получается ещё около 9% бензиновой фракции.

Содержание толуола в бензиновой фракции уменьшается при увеличении расхода сырья, температуры процесса и высоты слоя расплава. Концентрация бензола увеличивается с температурой.

В в о д н

1. Повышение содержания V_2O_5 в расплаве приводит к значительному увеличению выхода фракции н.к. - 130°C .
2. Выход бензиновой фракции увеличивается при повышении температуры и уменьшении расхода сырья.
3. Концентрация этилена повышается при увеличении расхода сырья и снижении температуры процесса.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В РАСПЛАВАХ

М. Н. Степанова

Пермский политехнический институт, 614600, г. Пермь

Изучалась реакция окислительного дегидрирования этил-

бензола
значных
за доба
активнос
стве на
цесса.
при мал
снижаетс
восстано
дильсь
реакции
бензола
и
барботат
ности п

тени
амос
образ
нбр
от м
тиль
ед:
но
отно
сыва
и жи
под
мень
и вы
темн

вля при
разным
и трехх
хлора,
практич
каждого
паров ч
по срав
и

т к
рвше
ли ра
расп
и
г.

овани

бензола в стирол в расплавах метаванадата калия, модифицированных пятиокисью ванадия. Установлено, что метаванадат калия с добавкой окислов ванадия обладает слабой каталитической активностью в данной реакции.

Исследовано влияние различных параметров и их взаимодействия на степень превращения этилбензола и селективность процесса. Высокая селективность по стиролу (90%) наблюдается лишь при малых нагрузках сырья на катализатор, активность которого снижается в отсутствие кислорода вследствие закоксовывания и восстановления ванадия на поверхности контакта. Знаты проводились в интервале температур 500-650°C.

Найдены оптимальные условия процесса, при которых побочные реакции дегидрирования этилбензола не существенны и образование бензола и толуола не превышает 4%.

Исследование данной реакции в среде расплавов в реакторе барботажного типа показывает возможность увеличения селективности процесса по сравнению с твердыми катализаторами.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗУГОЛЯНИЯ В ХЛОРИДНО-БРОМИДНЫХ РАСПЛАВАХ ШЕЛЛОННЫХ МЕТАЛЛОВ

В. А. Азизов, П. И. Казанцев, М. Н. Котляев

Научно-исследовательский институт атомных реакторов
имени В. И. Ленина, 35500, г. Дмитров, СССР

В12

В работе представлены результаты исследований взаимодействия расплавов $MnCl_2 \cdot 4H_2O + UO_2$ и $MnCl_2 \cdot 2H_2O + UO_2$ с различными хлором, хлористым водородом, четыреххлористым углеродом и треххлористым бором.

Показано, что при воздействии на расплавы хлора, хлористого водорода и треххлористого бора происходит практически полное удаление фтора с последующей регенерацией для каждого реагента. Выведение фтора при воздействии на расплав паров четыреххлористого углерода протекает с меньшей скоростью по сравнению с действием Cl_2 , HCl и BCl_3 .

Установлено, что введение в расплав четырехвалентного урана и трехвалентного алюминия существенно снижает скорость

...тность уравне-
...сывают поверх-
...жидких про-
...получается

...меньшается при
...и высоты слоя
...температурой.

...т к значитель-

...овышении темпе-

...и расхода

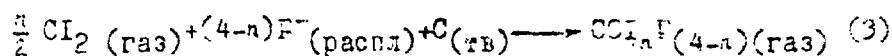
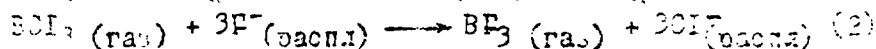
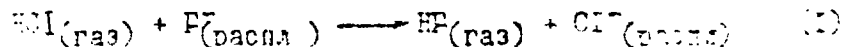
...РАСПЛАВАХ

...г. Пермь

...овая этил-

удельного фтора из расплава.

В работе обсуждается возможность протекания следующих реакций обесфторивания в расплавах:



Катионы четырехвалентного урана и трехвалентного плутония связывают, по-видимому, анионы фтора в прочные хлоридо-фторидные или фторидные комплексы, что приводит к замедлению процесса обесфторивания расплава всеми изученными реагентами.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК И ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА НА ПРОЦЕСС НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В.В. Токарев, Р.К. Бажковский, А.М. Бугайчук,
В.Е. Федотов, В.Н. Кузнец

Пермский политехнический институт, 614039, г. Пермь
Производственное объединение "Пермнефтеоргсинтез",
г. Пермь

Низкотемпературная изомеризация алканов при наличии катализаторов Фриделя-Крафтса протекает в присутствии активаторов - хлористого водорода или олефина. Для исследования процесса синтезирована каталитическая система на основе галондов алюминия. Лабораторная установка состоит из четырехгордой колбы с мешалкой, термометром, обратным холодильником и ханчмэном для подачи промотора - безводного хлористого водорода. Продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ-7А, газ-распределитель - газовый, детектор по теплопроводности, температура колонок 100°C, неподвижная фаза - аплексон на ИЧЗ-600. Сырьем являлся н-гептан, загрузка катализатора составляла 20 масс.%, температура 74°C.

при нали
существо
исследова
основе г
стирефор
ником и г
ого водор
е ЛХМ-7А,
и, темпер
ИЧЗ-600.
загрузка 20

в остатках
 (2)
 (3)
 (4-1)(газ) (3)
 иттого плуто-
 ние хлоридо-
 в замедленн
 для реагентами.
 ИСТОГО
 ИСО-
 НИХ

.. Бугайчук,

614039, г.Пермь
"Нефтеоргсинтез",

при наличии
 сутствия актива-
 исследования про-
 основе галондов
 стиректордой кх-
 ником и канцеля-
 ого водорода.
 ДХМ-7А, газ-
 и, температура
 ИС-600. Сырым
 вата 20 масс.%,

Изучено влияние на процесс изомеризации алканов гетеро-
 а-I, бензола и толуола. Выявлены оптимальные концентрации
 в смеси с катализатором: 0,40-0,8; 0,20; 1,0 масс. %.

Показано, что с увеличением времени контакта выход изо-
 меризата возрастает и по истечении, примерно, двух часов дости-
 гает стационарного.

Установлено, что с увеличением расхода жидкой фазы содер-
 жание изомеров в жидкой фазе повышается, но умень-
 шается выход изомеризата за счёт реакции гидрохлоридирования.
 Оптимальный расход составляет 57 мл/мин., время контакта 1 час,
 выход изомеризата при этом составляет 35 об. %.

С целью увеличения выхода изомеризата были проведены опы-
 ты с предварительным насыщением смеси жидкостью водорода, при
 этом выход жидкой фазы возрастает до 93 об. %, хотя содержание
 изомеров несколько снижается.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
 КОМПЛЕКСА РАСПЛАВА С АЛКАНАМИ

В.В. Токарев, Р.И. Баженов, А.А. Ветлацкий,
 В.Е. Федотов, Ф.А. Слез

Пермский политехнический институт, 614039, г.Пермь
 Производственное объединение "Пермнефтеоргсинтез",
 г. Пермь

Изомеризация нормальных парафиновых углеводородов являет-
 ся одним из процессов, позволяющих повысить детонационную
 стойкость бензинов. Реакцию изомеризации можно проводить при
 невысоких температурах, применяя в качестве катализаторов распла-
 вавы на основе хлорида алюминия с некоторыми добавками.

Ранее были установлены некоторые закономерности протекани-
 я реакции изомеризации n-гептана в среде расплавленных ката-
 лизаторов [1]. Замечено, что расплавленный катализатор в усло-
 виях опыта образует комплекс с углеводородом, по внешнему виду
 представляющий собой жидкость красно-коричневого цвета, подвиж-
 ную при комнатной температуре. Представляет интерес исследова-

Уральского научного центра АН СССР в течение многих лет проводилась большая работа по совершенствованию существующих и разработке новых вариантов методов измерения целого комплекса физических свойств солевых расплавов при высоких температурах: вязкости, текучести, теплопроводности, сжимаемости, упругости пара, магнитной восприимчивости, поверхностного и межфазного натяжения, смачиваемости, элементной вязкости. Это позволило нам получить надежный хорошо систематизированный экспериментальный материал и вывести количественные зависимости физико-химических свойств от температуры и состава.

Смеси солей в технологическом отношении часто представляют больший интерес, чем индивидуальные соли, поскольку изменением их состава можно точно регулировать физико-химические параметры солевой среды. На очень большом экспериментальном материале мы показали, что практически ни одно из изученных физических свойств расплавленных солевых смесей не меняется с их составом по аддитивному закону. Отклонения от аддитивности возрастают по мере увеличения разности между ионными моментами замещающих друг друга ионов солевых смесей.

Представляет несомненный интерес установление эмпирических зависимостей между различными физико-химическими свойствами солевых расплавов, например, теплопроводностью и адиабатической сжимаемостью, вязкостью и электропроводностью и т.д. Они позволяют использовать более простые и надежные в аппаратурном и методическом отношении измерения одних свойств для оценки менее доступных в экспериментальном отношении других свойств.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В РАСПЛАВАХ ПОСФАТОВ ЦЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С
КИСЛОРОДОСОРБЯЮЩИМИ СОЛЯМИ И ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Л.В. Палерова, Е.П. Бушкова, В.П. Кочергин, С.А. Николина

Уральский госуниверситет, 620083, г. Свердловск

В связи с развитием в последнее время проблемы направленного синтеза неорганических полимерных соединений, обладающих комплексом заданных свойств, представляет интерес изучение прев-

312

рашения высокомолекулярных фосфатов в расплавах в присутствии оксидов и кислородсодержащих солей.

В настоящей работе методами термографического, рентгенографического, ИК-спектрального и химического анализов изучено взаимодействие в двойных системах $(MPO_3)_n - SiO_2$, $M - Li, Na, K, Rb, Cs$; $(MPO_3)_n - MgSO_4$, $(MPO_3)_n - CaSiO_4$, $(MPO_3)_n - M_2SO_4$, $(MPO_3)_n - M_2CO_3$, $(MPO_3)_n - MnO_3$, $M - Li, Na, K$ и определены плавкость, вязкость и удельная электропроводность их расплавов. Температура плавления смесей измерялась визуально-политермическим с использованием микроскопа ЗТ-7.

На кривых ликвидуса обнаружены минимумы для $(LiPO_3)_n - SiO_2$, 8,5 масс. % при $518^\circ C$, $(NaPO_3)_n - SiO_2$ 5 масс. % при $530^\circ C$; $(KPO_3)_n - SiO_2$ 4,5 масс. % при $750^\circ C$, $(RbPO_3)_n - SiO_2$ 3,5 масс. % при $753^\circ C$, $(CsPO_3)_n - SiO_2$ 3 масс. % при $650^\circ C$, а также горизонтальные участки, свидетельствующие о расслоении. За указанными участками расположены области с ограниченной растворимостью диоксида кремния.

В результате взаимодействия кислородсодержащие соли, а также диоксид кремния разрушили цепи полифосфатов щелочных металлов до низкомолекулярных форм, что было подтверждено понижением среднечисловой молекулярной массы и появлением орто-, пиро-, триполифосфатов.

Отмечено значительное повышение степени разложения сульфатов, карбонатов и нитратов щелочных металлов с увеличением содержания полифосфатов в исходных смесях, ростом температуры от 800 до $950^\circ C$ и времени выдержки расплавов. С увеличением количества кислородсодержащих солей до 20 масс. % в полифосфатах вязкость расплава падала, а удельная электропроводность возрастала.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИДОВ МЕДИ (I) И ХРОМА (III) С
РАСТВОРАМИ ПОЛИФОСФАТАМИ НАТРИЯ И КАЛИЯ В
ТОКЕ АЗОТА

Э.А. Шеврина, Е.В. Новикова, Т.А. Митрясова, В.П. Кочергин

Уральский госуниверситет, 620083, г. Свердловск

Методами химического, бумажно-хроматографического, рент-

лет прово-
щих и раз-
лекод форм-
турах: про-
ругости вост-
ного натрия,
там получи-
ный материал
ских свойств

го представля-
лькы измене-
мические па-
стальном ма-
ученных физи-
няется с их
итивности воз-
моментами за-

не эмпиричес-
ими свойствами
адиабатичес-
и т.д. Они
аппаратурном
для оценки
их свойств.

ния
С
ния

Николина

ловск

емь направлен-
обладающих
изучение прев-

Результаты анализа закаленных расплавов $Na_2CO_3-SiO_2$ на содержание меди

Остаток исходной смеси, масс. %		Температура, °C	Содержание меди в закален. стеклах, масс. %
Сульфид	Медь		
0,92	0,77	900	0,76
1,07	1,53	900	1,12
3,76	3,01	900	1,23 (22,4-крист. фаза)
3,76	3,00	950	1,40
3,76	3,00	1000	1,51

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОЛЬФРАМАТА ЖЕЛЕЗА С РАСПЛАВЛЕННЫМИ ТЕТРАФТОРОБОРАТОМ И ФТОРИДОМ КАЛИЯ

Т.В. Люцина, У.Е. Простаков, В.П. Кочергин

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Свердловск

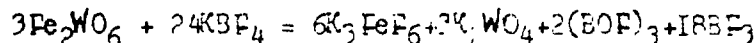
B12

Вольфрамат железа состава Fe_2WO_6 был синтезирован твердофазным методом по методике, описанной в [1]. Механизм взаимодействия вольфрамата железа с расплавленными тетрафтороборатом и фторидом калия изучали соответственно при температурах 600, 900°C методами термического, химического и рентгенофазового анализов.

Термографически установлено, что реакция взаимодействия тетрафторобората калия с вольфраматом железа начинается сразу же после полиморфного превращения тетрафторобората, т.е. при температуре 280°C, что отмечается экзотермическим эффектом на дифференциальной кривой. Рентгенофазовым и химическим анализами установлено, что продуктами реакции являются K_3FeF_6 и K_2WO_4 , в газовой фазе обнаружены $(BOF)_3$ и BF_3 .

Реакция химического взаимодействия между вольфраматом железа и тетрафтороборатом калия может быть выражена уравнением

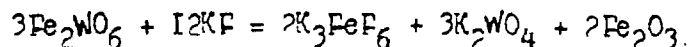
реакции:



Из [2] известно, что при температуре выше 550°C начинается термическая диссоциация тетрафторобората по следующей схеме: $\text{BF}_4 \rightarrow \text{KF} + \text{BF}_3$. Поскольку в процессе диссоциации тетрафторобората образуется фторид калия, представляло интерес отдельно изучить реакцию взаимодействия фторида калия с вольфраматом железа.

Результатами анализа установлено, что реакция идет по следующей схеме $\text{Fe}_2\text{WO}_6 + 2\text{KF} = 2\text{FeOF} + \text{K}_2\text{WO}_4$. Оксифторид железа при температуре выше 635°C разлагается по реакции $3\text{FeOF} \rightarrow \text{FeF}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ и далее $\text{FeF}_3 + 3\text{KF} = \text{K}_3\text{FeF}_6$.

Суммарный процесс может быть выражен уравнением:



1. В.К. Трунов, Л.М. Ковба. Неорганические материалы, 2, 1, 151 (1966)
2. И.Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений, М., Госхимиздат, (1956).

~~ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ As_2O_5 - KAsO_3~~

~~С.Б. Холостов, Л.П. Костин~~

~~Пермский политехнический институт, 614000, г.Пермь
Пермский фармацевтический институт, 614000, г.Пермь~~

~~Изучение диаграммы плавкости системы As_2O_5 - KAsO_3 представляет собой один из этапов исследования физико-химических свойств расплавленного катализатора окисления диоксида серы.~~

~~Система As_2O_5 - KAsO_3 изучена дифференциально-термическим, рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами анализа. На основании полученных данных построена диаграмма плавкости системы~~

~~Обнаружено образование инконгруэнтно плавящегося химического соединения KAs_3O_8 . Температура перитектики 480°C, состав 33 мол.% KAsO_3 . Соединение с KAsO_3 дает эвтектику с температурой...~~

лит-глиноземных расплавах удалось установить те значительные термодинамические свойства указанных соединения.

Термодинамический анализ процессов взаимодействия проводят на основе схемы параллельных реакций образования продуктов взаимодействия из исходных компонентов: CaF_2 , AlF_3 , Al . На основании этой схемы расчетные уравнения позволили определить равновесные содержания всех компонентов взаимодействия в криолит-глиноземном расплаве.

На основе результатов термодинамического анализа вычислены катионные доли и потенциалы разряда Al^{3+} , Al^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} в зависимости от криолитового отношения и температуры, а также рассмотрено влияние K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} на процессы и потенциалы катодного разряда в криолит-глиноземных расплавах.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ФТОРИДЫ КАЛИЯ-ОТРАБОТАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

Г.И. Белкин, М.В. Чухров

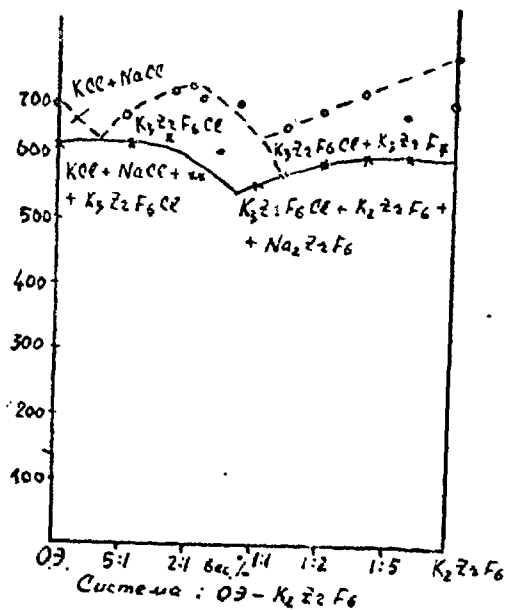
Соликамский магниевый завод, 617500, г. Соликамск

В12

Физико-химическими методами исследования служили термография, рентгенография и ИК-спектроскопия [1, 2].

Для исследования были приготовлены смеси следующего состава: отработанный электролит (0.3.) - K_2ZrF_6 5:1; 5:2; 2:1; 1,8:1; 1,25:1; 1:1; 0,8:1; 0,5:1; 0,3:1; 0,15:1. Результаты термического анализа смесей на термографической установке показали отсутствие взаимодействия составных частей этих смесей в твердой фазе. Эффекты на термограммах соответствуют превращениям исходных компонентов.

Результаты, полученные при обработке термограмм сплавов 0.3.

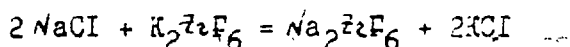


и фторцирконата калия, легли в основу построения диаграммы плавкости этой системы. Общий вид диаграммы плавкости системы (С.З.) - гексафторцирконат калия показан на рисунке. Треховой линией проведена кривая полного расплавления или начала кристаллизации сплавов соответствующего состава. Полное затвердевание расплавов наступает в области температур, показанных на диаграмме сплошной линией.

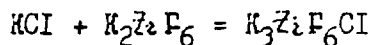
Результаты рентгенофазового анализа сплавов О.З. с K_2ZrF_6 указывают на образование соединения K_3ZrF_6Cl . В ИК-спектрах поглощения этих сплавов также появляется новая полоса при 972 см^{-1} , не принадлежащая ни K_2ZrF_6 , ни K_3ZrF_7 . KCl и $NaCl$ оптически прозрачны. При невысоких содержаниях хлоридов, точнее О.З., в сплавах присутствует K_3ZrF_6Cl , а основным компонентом является K_2ZrF_6 в виде α -модификации.

Были также проведены опыты со сплавами $KCl-K_2ZrF_6$ и $NaCl-K_2ZrF_6$ состава 1:4; 1:1; 4:1. Как показывает данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии во всех сплавах присутствует K_3ZrF_6Cl .

Образование K_3ZrF_6Cl в сплавах $NaCl-K_2ZrF_6$, по-видимому, предшествует быстрой обменной реакции



Образующийся KCl связывается в K_3ZrF_6Cl по реакции



В расплаве K_2ZrF_6 - О.З. цирконий находится, в основном, в виде K_3ZrF_6Cl . В расплавах с невысоким содержанием О.З. циркония находится также в виде K_2ZrF_6 и K_3ZrF_7 . Содержание K_3ZrF_7 в расплаве зависит от времени выдержки расплава и от температуры. При соотношении компонентов 1:1 температура плавления равна 625°C . При увеличении содержания K_2ZrF_6 до соотношения 2:1 эта температура повышается до 675°C .

1. Л.Г. Берг, Н.П. Бурмистрова. Практическое руководство по термографии. Издание Казанского университета, 1967 г.

2. Миркин А.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу кристаллов. Издательство физико-математической литературы. М., 1961 г.

термодинамика
продуктов
равновесия
в кристаллической фазе
взаимодействия
в зависимости от
температуры
также рассмотрено
каждого
или термогра-
фические были при-
следующего сос-
тава электролит
6:1; 5:2; 2:1;
1:1; 0,8:1;
15:1. Резуль-
таты анализа сме-
шанной уста-
новки взаимно-
растворимых частей этих
фаз. Эффекты
соответствуют
одних компонен-
тов, полученные при
разных сплавах С.З.

ДИФФУЗИОННО-ТЕПЛОТОВАЯ ОБРАБОТКА ФТОРЦИРКОНАТА
КАЛИЯ С КАРНАЛЛИТОМ

Р.И. Белкин, М.В. Чухров

Соликамский магниевый завод, 618500, г. Соликамск

B12

Основными физико-химическими методами исследования служили термография, рентгенография и инфракрасная (ИК) спектроскопия.

Для исследования были приготовлены смеси следующего состава:

карналлит - K_2ZrF_6 5:1; 2:1,
1,5:1; 1,25:1; 1:1; 0,8:1; 0,5:1;
0,3:1; 0,15:1.

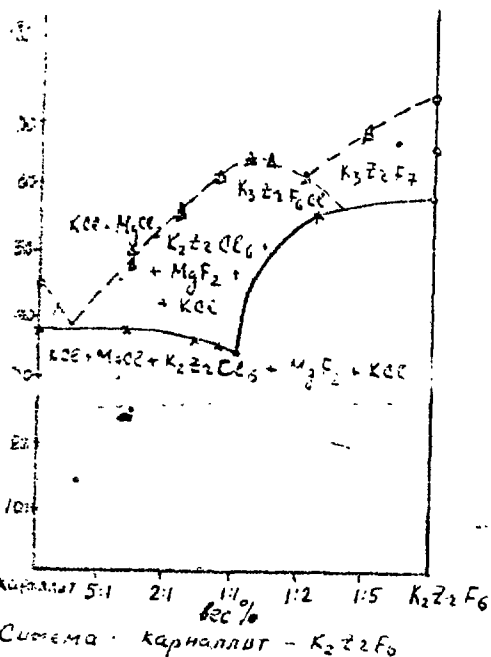


График плавкости системы. Диаграмма показана на рисунке. Штриховой линией отмечена кривая температур расплавления сплавов или начала кристаллизации.

Затвердевание сплавов наступает в области температур, отмеченных на диаграмме сплошной линией. Кружочками обозначены данные, полученные по кривым охлаждения, треугольниками - по кривым нагрева.

Результаты рентгенофазового анализа сплавов и ИК-спектроскопии

Результаты термографического анализа смесей K_2ZrF_6 с карналлитом показали, что на термограммах наблюдаются эффекты, характерные для исходных компонентов. Кроме того, на термограммах смесей наблюдается также небольшой экзотермический эффект в области температур $350-400^\circ C$, связанный, как будет показано ниже, со взаимодействием хлористого магния с фторцирконатом калия.

На основании данных, полученных при обработке кривых нагрева и охлаждения сплавов карналлита с фторцирконатом калия, был построен общий вид диаграммы

ГО.
Х.
В.
К.
И

БР.
П.

Л.
Х.
С.

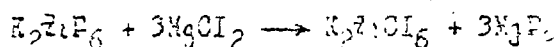
копия.
по сес
1; 2:1
0,8:1;

ографи
с кар
терм
эффекты
х комп
термогр
ние не
эффект
показа
кем хл
конато

линых,
кривых
ия спл
онатом
ий вид
Штрих
или на

тур, о
ены да
ивым н
спектр

показали, что при взаимном действии между компонентами системы происходит образование новой фазы, не обнаруженной в системе отработанный электролит - (гидрофторид калия). По нашим данным образование новой фазы связано с взаимодействием между (гидрофторидом калия и хлористым магнием карналита по реакции



Реакция между (гидрофторидом калия и хлористым магнием в присутствии хлористого натрия идет с образованием гидрофторидов

ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ УРАНИЛА И УРАНА (IV) В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.И. Крикова, А.А. Бурнаева, Э.В. Урипкина
И.А. Кортунов, О.В. Скина, Г.Н. Казанцев

Горьковский государственный университет им.
Н.И. Лобачевского, 609022, г. Горький.
Научно-исследовательский институт атомных
реакторов, 433510, г. Демитровград

Изучено образование твердых фаз на основе фосфатов уранила при взаимодействии хлористого уранила с фосфатом натрия в расплаве хлористого натрия. Изучено влияние соотношений реагентов на состав и строение образующихся фаз. При синтезе выбраны соотношения $UO_2^{2+} : PO_4^{3-} = 1:1,5; 1:2; 1:4; 1:6; 1:10$.

Методами химического и рентгенографического анализа установлен состав образующихся в расплаве фосфатов - $Na_2U_2F_{10}$. Установлено также, что в зависимости от молярного соотношения реагентов двойной фосфат $M_2U_2PO_8$ может существовать в двух различных кристаллических модификациях. Одна из них, полученная при меньшем количестве фосфата в расплаве (1:1,5; 1:2), переходит в другую при нагревании её в присутствии Na_2PO_4 .

Исследована устойчивость полученных фосфатов уранила по отношению к расплаву хлористого NaCl. Определена растворимость при 820°C.

Получены экспериментальные данные по хлоридному фосфату уранила $M_2U_2PO_8$ в расплаве NaCl при 820°C путем электрохимического

чек
случай
копия.
по составу
1; 2:1,
1,6:1; 0,5:1;
графического
с карнал-
термо-
факты, ха-
компонен-
термограммах
небольш-
факт в
-2, -3,
показано
нем хлорис-
конатом
линых, полу-
кривых
ция силавов
онатом ка-
ий вид диаг-
Штриховой
или начала
тур, отме-
ены данные,
ивым нагре-
спектроскопии

ристого углерода. Изучено влияние состава расплава (присутствия в нём фосфата натрия и его количества) на скорость образования уранилхлорида в расплаве.

Синтезированы двойные фосфаты щелочных (Na, K) элементов и урана (IV) вида $MU_2(PO_4)_3$. Проведены их рентгенографические исследования.

Определена растворимость соединений $NaU_2(PO_4)_3$ и $KU_2(PO_4)_3$ в расплаве NaCl-KCl при 700-800°C. Оценена их устойчивость при длительном (до 10 час.) контактировании с расплавом NaCl-KCl при этих температурах.

Изучена устойчивость двойных фосфатов $MU_2(PO_4)_3$ по отношению к расплаву хлоридов щелочных элементов в присутствии хлорирующего агента (CCl_4).

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ ГАЛОГЕНИДОВ УРАНА, ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

А.П. Коверда, А.И. Нечаев, Д.Ф. Червинский,
В.Н. Десятник, Г.П. Быстрая

Уральский политехнический институт, 620002, г.Свердловск

Измерение свойств переноса в расплавленных солевых смесях, содержащих радиоактивные элементы, осложняется необходимостью вести работу с минимальными количествами вещества, тщательной герметизацией и изоляцией от внешней среды исследуемого объекта, высокой агрессивностью и гигроскопичностью расплавов, выбором конструкционных материалов.

Для определения электропроводности, вязкости и теплопроводности расплавов, содержащих соли урана, нами предложены надежные методы, позволяющие определять эти свойства вплоть до 1100°C.

Для измерения электропроводности использовали относительный капиллярный метод. Исследуемый расплав находился в никелевом или молибденовом тигле, который помещался в обогреваемую реторту из нержавеющей стали, футерованную внутри молибденом. Материалом капилляра служат кварц, окись бериллия или окись магния.

Измерение в
чении затухающих и
наполненного исследуе
удобным и надежным
солевых расплавов.
интервале температур
таты. В качестве
окись бериллия пр
молибден - в случ

Для измерен
хлоридов использо
известный в литер
закладывается в общ
шей объем исследу
электрических пар
тельно к исследов
"тонкой" перемены
рядом преимуществ
исследования с ми
ние переноса теп

Все измере
Для всех и
таны молярная эл
молярной вязкости

Анализ пол
свойств расплавл
трихлорид урана,
фториды щелочных
земельных металл
дована только эл
лично наиболее т
как в расплавах

Установлен
ных смесей в зав
величина отклоне
аддитивности от
компонентов.

Обсуждени

присут
образ
эleme
графиче
з и ки
ивност
NaCl-
з по
твия х
АЛОГЕН
И МЕТО
г. Сверд
евых см
единиц
щатель
ого объ
выбор
теплоп
токены
вплоть д
относит
никево
реторт
териал
ния.

В13

Измерение вязкости проводили методом, основанным на изучении затухающих крутильных колебания цилиндрического тигля, наполненного исследуемым расплавом. Этот метод является наиболее удобным и надежным для высокотемпературных исследований вязкости солевых расплавов. Он позволяет проводить измерения в широком интервале температур и дает стабильные воспроизводимые результаты. В качестве материала для изготовления тигля использовали окись бериллия при исследовании вязкости хлоридных смесей, и молибден - в случае фторидов.

Для измерения коэффициента теплопроводности расплавленных хлоридов использовали дифференциальный вариант метода Кольрауша, известный в литературе как метод "тонкой" перемычки. Суть метода заключается в определении перегрева солевой перемычки, разделяющей объем исследуемой соли на две большие части, по изменению электрических параметров - потенциала и сопротивления. Применительно к исследованию теплопроводности расплавленных солей метод "тонкой" перемычки, по сравнению с классическими методами, обладает рядом преимуществ. Главными из них являются: возможность проводить исследования с минимальными объемами расплавов, а также отсутствие переноса тепла излучением и конвекцией.

Все измерения проводились в атмосфере очищенного аргона.

Для всех исследованных солей и солевых смесей нами рассчитаны молярная электропроводность, коэффициенты динамической и молярной вязкости и молекулярная (ионная) теплопроводность.

Анализ полученных результатов исследования транспортных свойств расплавленных солевых смесей хлориды щелочных металлов - трихлорид урана, хлориды щелочных металлов - тетрахлорид урана, фториды щелочных металлов - тетрафторид урана, хлориды щелочно-земельных металлов - трихлорид урана (в последнем случае исследована только электропроводность) позволяет сделать выводы о наличии наиболее вероятных комплексных группировок, образующихся как в расплавах индивидуальных солей, так и в их смесях.

Установлена закономерность в изменении свойств расплавленных смесей в зависимости от радиусов катионов. Показано, что величина отклонения свойств переноса в расплавленных смесях от аддитивности определяется характером взаимодействия смешиваемых компонентов.

Обсуждение и анализ электропроводности, вязкости и тепло-

присутствия
образования

элементов
графические

и $KU_2(PO_4)_3$
ивость при
 $NaCl-KCl$

по отноше-
нию хлори-

АЛОГЕНИДОВ
И МЕТОДЫ

г. Свердловск

овых смесях,
единицы
щательной
ого объекта,
выбором

теплопро-
точен на-
мочь до

относительный
келевом или
реторту из
термалом
ния.

проводности расплавленных оксидов галогенидов урана, но с ними и неочищенных металлов проводится с привлечением данных по плотности, вязкости и другим свойствам расплавленных металлов.

На основании полученных экспериментальных данных установлены определенные закономерности в изменении измеряемых параметров в составе и температурой, что позволило сделать некоторые предположения относительно строения исследуемых расплавленных солей и их смесей необходимы для расчета промышленных установок, регулирования режима их работы и для понимания происходящих в них процессов.

Полученные данные по теплофизическим свойствам расплавленных солей и их смесей необходимы для расчета промышленных установок, регулирования режима их работы и для понимания происходящих в них процессов.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО В ИЗУЧЕНИИ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Е.С. Петров

ИФХИМ СО АН СССР, 630091, г. Новосибирск

В настоящее время широко используются в технологических целях для синтеза и очистки веществ процессы с участием паровой фазы, в частности протекание по схеме пар-жидкость-твердое тело. Однако работы по изучению систем, включающих паровую фазу, весьма ограничены. Знание функциональной зависимости давления насыщенного пара от состава и температуры позволяет не только использовать эти данные для технологических целей, но и получать диаграммы состояния бинарных систем, а также основные термодинамические параметры, характеризующие физико-химическое взаимодействие в конденсированных фазах.

На основе термодинамического анализа полной производной вдоль линии трехфазных взаимодействий

$$\left[\frac{d \ln p}{d(1/T)} \right]_G = \left[\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)} \right]_{x_i} + \left[\frac{\partial \ln p}{\partial x_i} \right]_T \cdot \left[\frac{dx_i}{d(1/T)} \right]_G$$

получены дифференциальные уравнения трехфазных кривых для разных типов диаграмм состояния бинарных систем.

Анализ метрики барограмм состояния (координаты $\ln p - 1/T$) показал, что системы могут быть подразделены на 5 основных типов:

1. Барограммы растворов.
 2. Барограммы конденсированных систем.
 3. Барограммы конденсированных систем с паром.
 4. Барограммы конденсированных систем с паром и жидкостью.
 5. Барограммы конденсированных систем с паром и твердым телом.
- На основании анализа диаграмм состояния конденсированных систем, а также конденсированных систем с паром, жидкостью и твердым телом. Совместное использование диаграмм состояния позволяет рассчитать параметры систем, а также конденсированных систем.

Приведены диаграммы бинарных систем.

ИЗДАНИЕ

А.А.

Ленинград

Изучены диаграммы магния, хлоридов магния, хлоридов магния. В качестве исходных данных использованы данные из металлов относительно диаграмм состояния бинарных систем.

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\dots \right)$$

1. Барограммы состояния систем с непрерывным рядом веществ-растворов.

2. Барограммы состояния систем с простой эвтектикой.

3. Барограммы состояния с ограниченной смешиваемостью в конденсированных фазах.

4. Барограммы состояния с химическим соединением.

5. Барограммы состояния с нестехиомическим соединением.

На основе термодинамических данных и двух фазовых равесий конденсированных фаз можно определить форму барограммы эвтектики, определяется термодинамическими данными компонентами в соединении, а также химическими параметрами эвтектики в конденсированной и паровой фазах.

Совместное решение уравнений двух- и трехфазных кривых позволяет рассчитывать P-T-диаграммы для бинарных систем, с количественной оценкой поворотной температуры параметров.

Приведенные положения иллюстрируются на конкретных термодинамических бинарных системах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ, РАСПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ И ТИТАНА МАГНИИ

А.А. Духовнич, Л.В. Александровский, В.А. Дикштейн

Ленинградский горный институт, 199120, г. Ленинград

Изучены процессы спекания металлического титана в присутствии магния, хлористого магния, также без избытка жидкой фазы. В качестве исходного материала использовались брикеты, изготовленные из металлотермических порошков. Брикеты спекания приняты относительная объемная усадка

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{V_{20} - V_0}{V_2} - \frac{V_{30} - V_0}{V_2} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

для разных

ти $\epsilon_{sp} - \frac{1}{T}$)
основных типов:

Образование растворов в системах с KCl является экзотермическим процессом и связано с комплексобразованием: ΔH его при переходе от CaCl_2 к LaCl_3 и Pr_2Cl_7 численно повышается с $-2,1$ до $-2,5$ и $3,8$ ккал/моль KCl (890°C). Поэтому протекание процесса во-втором случае связано с разрушением комплексов исходного расплава хлоридов, а выделение CaCl_2 приводит к дополнительному разбавлению расплава и затрудняет их подвод в зону взаимодействия. Кроме того, наличие KCl способствует развитию ступенчатого восстановления $\text{MeCl}_3\text{-MeCl}_2\text{-Me}$, причем у лантана это явление проявляется сильнее, чем у празеодима. В первом случае явление ступенчатого восстановления не наблюдается.

Взаимодействие реагентов в первом случае протекает в кинетической области, кажущиеся энергии активации составляют $20,3$ и $19,3$ ккал/моль LaCl_3 и Pr_2Cl_7 соответственно, порядок реакции по хлориду находится в пределах $0,7\text{-}0,3$, а диффузионные явления определяют протекание процесса только на заключительных стадиях; во-втором случае взаимодействие реагентов начинается в кинетической области, кажущиеся энергии активации $18,2$ и $16,8$ ккал/моль соответственно, но к восстановлению хлоридов на 40% переходит в диффузионную область, при этом скорость взаимодействия понижается примерно на порядок.

С позиций термодинамики побочные явления проявляются в первом случае на отдельных этапах и по ходу всего процесса взаимоконпенсируются, а во-втором случае приводят к понижению значения ΔH . Изменения энтальпии процесса при 1135K составляют соответственно: $-36,2$ и $-34,1$ ккал/моль LaCl_3 и $-38,2$ и $-37,0$ ккал/моль Pr_2Cl_7 .

Как видно, влияние побочных явления на протекание основного процесса существенно.

И. В. Д. Савин, *И. физ. химии*, 42, 530 (1968), 44, 1046 (1970),
47, 2527 (1973).

РАСТВОРИМОСТЬ БРОМА В РАСПЛАВАХ $AlBr_3$ И $AlBr_3-KBr$
И ВЛИЯНИЕ ЕГО НА ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

В.Н. Некрасов, А.В. Красноперов, Л.Е. Ивановская

Институт электротехники УНЦ АН СССР, 620036, г. Свердловск

Методом отбора пробы [1] определена растворимость брома в расплавах $AlBr_3$ и 74,2 мол.% $AlBr_3$ - 25,8 мол.% KBr , в интервале (370-473)°K.

Установлено, что равновесная концентрация газа в расплаве при потоке 2 л/час и навеске соли 80-90 г достигается за 3-4 часа.

Зависимость растворимости от температуры удовлетворяет уравнению:

$$\xi_{Al} = A + \frac{B}{T} \pm \Delta \quad (1)$$

где N - мольная доля растворенного брома;

Δ - средний разброс экспериментальных данных.

Растворимость брома в расплаве $AlBr_3$ в два раза больше растворимости в $AlBr_3-KBr$ и уменьшается от 28 мол.% при 373°K до 3,1 мол.% при 470°K.

Электропроводность расплава $AlBr_3-KBr$ измеряли в кварцевой ячейке капиллярного типа с помощью моста переменного тока П5021.

Величина ее, как в случае "чистого" (т.е. ненасыщенного бромом расплава), так и в случае раствора брома в нем описывается уравнением:

$$\kappa = A - BT + CT^2 \pm \Delta \quad (2)$$

Параметры уравнения 1 и 2, рассчитанные из экспериментальных данных методом наименьших квадратов, приведены в таблице.

Обнаружено, что растворение брома сопровождается увеличением электропроводности расплава $AlBr_3-KBr$.

I	Система	П а р а м е т р ы			
		A	B	C	Δ
1	2	3	4	5	6
I	$AlBr_3$	- 11,73	3900	-	0,045
	$AlBr_3-KBr$	- 11,25	3428	-	0,028

I

2

Относ
рост

$\Delta x/x_0, \%$

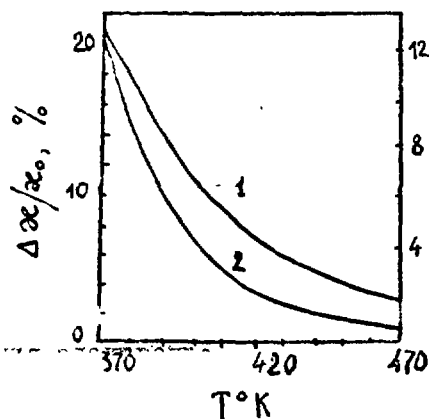
чае,
 $AlBr_3$
расп

I. Л.
Тр

азота

1	2	3	4	5	6
2	"чистый" расплав	$-3,536 \cdot 10^{-2}$	$-2,491 \cdot 10^{-4}$	$1,084 \cdot 10^{-6}$	$0,013 \cdot 10^{-2}$
	насыщенный Br_2 расплав	$7,557 \cdot 10^{-2}$	$-7,421 \cdot 10^{-4}$	$1,638 \cdot 10^{-6}$	$0,025 \cdot 10^{-2}$

Относительная величина этого увеличения $\Delta\kappa/\kappa_0$ уменьшается с ростом температуры от 21,3 при 373°K до 1,4 % при 473°K .



На рисунке приведены графики зависимости от температуры растворимости брома в расплаве AlBr_3 - KBr (кривая 1) и относительного увеличения электропроводности (кривая 2). Хорошо заметна корреляция между количеством растворенного брома в расплаве и относительным увеличением электропроводности. В расплаве AlBr_3 в отличие от AlBr_3 - KBr изменения электропроводности при растворении брома нами не было обнаружено. Это означает, что с точки зрения влияния брома на электроперенос в смеси AlBr_3 - KBr существенным является его взаимодействие с ионами расплава.

И. Л.Е. Ивановский, В.Н. Некрасов, В.С. Миронов, В.А. Биряков.
Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР, вып. 22, 14 (1975).

РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В РАСПЛАВАХ
ГАЛОГЕНИДОВ НАТРИЯ И ЦЕЗИЯ

312

В.В. Захаров, В.Н. Некрасов, В.С. Миронов, Л.Е. Ивановский

Институт электрохимии УНЦ АН СССР, 620066, г. Свердловск

Объемнометрическим методом [1,2] исследована растворимость азота в расплавах NaCl , NaBr , NaI (1073 - 1223°K) и CsCl , CsBr .

Свердловск
брома в
интервале
в расплаве
за 3-4 часа.
создает
(1)
за больше раст-
 373°K до 3,1
в кварцевой
тока P502I
насыщенного
нем описывается
(2)
экспериментальных
таблице.
ается увеличением

А
0,045
0,028

333 (623-1073°K). Температурная зависимость констант растворимости Kr, выраженных в моль/см³·атм., может быть описана уравнением.

$$\lg K_r = A + \frac{B}{T} + C$$

параметры которого, рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в таблице.

Таблица

Расплав	- A	- B	± Δ	$\Delta H_{\text{номоль}}^{\text{кль}}$	$\Delta S_0^{\text{дл}}$ моль·град.
NaCl	3,762	3572	0,039	73,9	31,3
NaBr	3,493	3251	0,037	71,6	36,6
NaI	4,374	3185	0,025	49,5	19,5
CsCl	4,084	2333	0,029	53,2	24,4
CsBr	4,350	1935	0,017	45,6	19,1
CsI	4,732	1250	0,047	32,6	11,9

В таблице приведены также термодинамические величины ΔH_0 , ΔS_0 , удовлетворяющие уравнению

$$-2,303 RT \lg K_r(T) = \Delta H_0 - T \Delta S_0,$$

которыми характеризуется процесс перехода молекул газа из газовой фазы в жидкую без изменения концентрации.

Растворимость азота в галогенидных расплавах составляет 10^{-7} - 10^{-6} моль/см³·атм., возрастая при увеличении размеров катионов и анионов. Процесс растворения азота эндотермичен, энтальпия составляет 30-70 кдж/моль. Энтропия растворения также положительна, свидетельствуя о том, что преобладающим влиянием растворяемых молекул газа на структуру расплава является ее упорядочение.

Таким образом, исходя из отмеченных выше закономерностей, можно сделать вывод, что азот при растворении в галогенидах щелочных металлов ведет себя как инертный газ. В частности, сравнение с литературными данными по растворам аргона в хлоридах щелочных металлов [3] показывает, что растворимость азота и аргона оказывается близкой в соответствующих расплавах и температурных интервалах, как и следовало ожидать, исходя из близости размеров молекул этих газов.

I. D. Bratland, K. Grojtelim, C. Krohn. *Acta chem. Scand* 20, 18. II. (1966).

...
кой химии,
А.Л. Новикова
химия и эле
Свердловск.
ИР.

ПРОЦЕ
СМК-1

А.В. Кру

Уральский и
Новосмо

Представ
ших на цинковы
кальцийсодержа
бавкой монов
хлорного элект
Поляриза
содержанием 1,4
вая I), 750 (к

$\rho_{\text{дл}}, \text{А/см}^2$

10¹
10⁰
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
-2,0

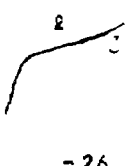


рис.

ток перезаряд
температуры с

and 20,

раствори-
ана урав-

квдратов,

ΔS_0 дн
моль·град.
31,3
36,6
19,5
24,4
19,1
11,9

еличины ΔH_0 ,

аза из газовой

составляет
размеров катионов
ентальная сос-
положительна,
растворяющихся
срядочение.
кономерностей,
алогенидах щел-
естности, сравне-
хлоридах щелоч-
азота и аргона
температурных
дизости размеров мо-

1. А.Л. Новоскилов, В.Н. Десяткин, Е.М. Труфанов. Журнал физической химии, 46, 2433 (1972).
2. А.Л. Новоскилов, В.Н. Десяткин, Е. Пчелина. В кн. Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Свердловск. Уральский научный центр АН СССР, 1973, ч. I, стр. 113.

ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ЦИНКОВЫХ И
ЦИНК-КАЛЬЦИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ
КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ

А.В. Кривошуккин, А.В. Волкович, И.Ф. Ничков

Уральский политехнический институт, 620002, г.Свердловск
Новомосковский филиал ИХТИ, 301670, г.Новомосковск

Представлены результаты исследования процессов, протекающих на цинковых и цинк-кальциевых электродах при электролизе кальцийсодержащих хлоридных расплавов натрия и калия без и с добавкой ионов фтора. Потенциалы электродов измеряли относительно хлорного электрода сравнения.

Поляризация жидкого цинкового электрода в расплаве $NaCl-KCl$, содержащем 1,4 мол.% хлорида кальция при температурах 700 (кривая 1), 750 (кривая 2) и 800° (кривая 3) представлены на рис. 1.

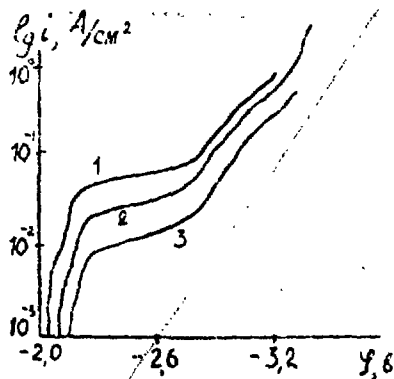


рис. 1.

На кривых можно выделить три характерных участка. Первые вертикальные соответствуют токам коррозии. С дальнейшим ростом плотности тока потенциал электрода смещается на 50-100 мВ в отрицательную сторону. При этом на кривых появляются вторые характерные участки, отвечающие, по-видимому, процессу разряда ионов кальция $Ca^{+2} + e \rightarrow Ca^+$. Потенциал системы в этом случае определяется соотношением окисленной и восстановленной форм ионов кальция. Предельный

ток перезаряда возрастает от 0,01 до 0,05 А/см² с увеличением температуры от 700 до 800°. В то же время изменение концентрации

4. И.И. Гауэрлов. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Свердловск, (1973).
5. И.И. Светлая, Т.И. Манухина. Тезисы докладов 6-ой Всесоюзной конфер. по физич. химии ионных расплавов и твердых электролитов, ч. 2, 30, (1976).
6. И.И. Озеряная, М.В. Смирнов. Изв. "Ионные расплавы" изд. "Наукова думка", Киев, вып. 3, 4-5, (1975).
7. Т.И. Манухина, И.И. Озеряная, Е.А. Красильникова, В.А. Васильев. Извест. Сев.Кав. научн. центра высшей школы, г. Ростов на Дону, I, (1978).

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ РАБОТЕ С СОЛЕВЫМИ РАСПЛАВАМИ

А.Н. Барабошкин, Л.А. Печальна, С.Н. Виноградов-Еабров,
А.М. Иосифов

Институт электрохимии УИИ АН СССР, г. Свердловск

Развитие исследовательских работ и создание технологии с использованием расплавов солевых электроположительных металлов остро ставит вопрос выбора материала контейнера и электродов.

Стеклоуглерод, представляющий собой по химическому составу чистейший углерод, обладающий высокой механической прочностью, практически отсутствием пористости, достаточной электропроводностью, является перспективным материалом для этих целей, а в некоторых случаях незаменим.

Были испытаны изделия из стеклоуглерода: тигли, ампулы, трубки, пластины, стержни в качестве контейнеров при проведении исследований в расплавленных солях, электродах, элементов технологической оснастки хлораторов.

К настоящему времени накоплен большой положительный опыт. В частности, показана полная индифферентность к ионам тяжелых металлов (вольфрама, молибдена, тантала) в хлоридных, фторидных, халькогенидных расплавах при температурах до 1000°C в длительных опытах, что позволяет сохранять высокую чистоту экспериментов. При этих температурах стеклоуглерод не взаимодействует также с хлором, хлористым водородом и фтористым водородом. Расплавы, как правило, плохо смачивают стеклоуглерод, поэтому корольек плава

легко уда-
Высокая
концентра-
матрице.
Дис-
работки с
фрама и т.
Одно
стеклоугл-
решение в
рис содер-
ботанных т

ПОС
УС

Ин

Треб
стойкости,
ности и др
риала по
В р
вить бес
простом

В д
были про
лаве со
методом
действия
его иона
лом, обу
окисленн
На с

1.7
гно
ла-
"Нау-
асил
ров на

ИИ С
ров
лов.

состав

ство,

свод-

а в

В р

лении

техно

В д

опыт.

рых

ных,

сильны

тог.

ке с

и, ка

ства

легко удаляется после опыта и изделия используются многократно. Высокая плотность материала дает возможность получать беспористые тончайшие слои металла (фольги) при осаждении на стеклоглиеродной матрице.

Лишь с применением стеклоглиерода решены положительно разработки способов гальванопластического получения изделий из вольфрама и рения в хлоридных расплавах.

Относительная простота технологии получения изделий из стеклоглиерода и доступность сырья позволяют надеяться на успешное решение вопроса изготовления контейнеров больших габаритов, которые совершенно необходимы для промышленного внедрения ряда разработанных технологий по гальванопластике тугоплавких металлов.

ПОВЫШЕНИЕ ЗАРОСТОЙКОСТИ, КОРРОЗИОННОЙ И ЭРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НАНЕСЕНИЕМ ДИФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Н.Г. Ильченко, А.И. Анфиногенов, А.Ф. Плотникова,
В.Ф. Звонцов, Я.Б. Чернов

Институт электрохимии УНЦ АН СССР, 620066, г. Свердловск

Требования к защитным покрытиям по жаростойкости, термостойкости, коррозионной устойчивости, износостойкости, пластичности и другим свойствам обеспечиваются не только выбором материала покрытия, но и способом их нанесения.

В расплавленных солевых средах оказалось возможным осуществить бестокковое получение диффузионных покрытий и сплавов при простом технологическом оформлении процессов.

В лаборатории сплавов Института электрохимии УНЦ АН СССР были проведены работы по изучению взаимодействия металлов в расплаве солей и разработке технологии получения покрытий жидкостным методом в ионных расплавах. Было показано, что в основе взаимодействия металлов в изотермических условиях лежит перенос металла его ионами низкой валентности в сплав с более благородным металлом, обусловленный разными равновесными концентрациями моновокисленных форм у чистого металла и сплава.

На основании теоретических разработок были предложены новые

технологии по получению жаростойких (Al, Fe), износостойчивых (B, Al), коррозионностойких (Al, Zn) покрытия на различных материалах.

Покрyтия получили в расплавах, содержащих (масс.%) : алюминевые - $BaCl_2$ 43, KCl 31, NaCl 12, AlF_3 4, порошок ферроалюминия 10; бериллиевые - KCl-NaCl 65, NaF 20, BeF_2 10, порошок бериллия 5; силицидные - KCl-NaCl 62, NaF 14, Na_2SiF_6 14, порошок кремния 10; боридные-бура 79, NaCl 15, порошок аморфного бора или полиборида магния 6; цинковые - $ZnCl_2$ 44, KCl 19, порошок цинка 37.

Толщина покрытия зависит от материала подложки, температуры, времени химико-термической обработки.

Алюминиевые и бериллиевые покрытия обеспечивают защиту сплавов на никелевой основе при 1000-1100°C 300-1000 ч., титана при 800-900°C 200-500 ч. Хорошую стойкость показали никелевые сплавы с покрытием из бериллия в агрессивной смеси 85% V_2O_5 + 15% Na_2SO_4 при 700°C.

Износостойкость меди при алюминировании увеличена в 4 раза, окислостойкость при 500°C в 20 раз, а при 700°C в 70 раз. Силицированный молибден в окислительной атмосфере выдерживает при 1100°C 180 ч., вольфрам 55-130 ч., ниобий 80 ч.

Коррозионная стойкость сталей с алюминиевыми покрытиями в атмосфере паровой среды с хлористым натрием значительно повышается по сравнению с фосфатированием. Цинкование в расплаве солей уменьшает в 2 раза коррозию сталей по сравнению с гальваническим цинкованием при испытании в морском и тропическом климате.

Стойкость борированного штампового инструмента увеличена по сравнению с неборированным в 3-8 раз, пластин кирпичеделательных прессов в 2,7-4 раза по сравнению с цементированными, труб грязевых вертлуга нефтебуровых установок в 2 раза, резцов из твердых сплавов в 1,5-2 раза.

ТЕХНОЛОГИЯ ГАЛЬВАНОПЛАСТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ ТИГЛЕЙ ПРИ РАБОТЕ С РАСПЛАВАМИ СОЛЕЙ

Б.Г. Россохин, О.Н. Виноградов-Забров, А.Ф. Шунапов, В.И. Силин, Н.П. Колбягин

Институт электрохимии УНЦ АН СССР, г. Свердловск

Изготовление тиглей из молибдена обычными способами механи-

ческой ос
рует качес
кратном ис

В на
тиглях раз
и техничес

На и
ванспласти

расплавле
мальная вы
до несколь

случаев им
ла механи
ности позво

матрицы. В
изделия мо

Техн
800°C в за
метра в че

Полу
в атмосф

зигонув ст
ность в ра
турной уст

турах.
те.
множена
делател
и, труб
ов из т

Инсти
МЕННИЕ
ДЕЛ

Хим
денных ше
перед обра

ных газак
вие окали

Сверд
ми механ

ческой обработки отливки труднее, нерентабельно и не гарантирует качества, особенно, при небольших толщинах стенок и многократном использовании при высоких температурах.

В настоящее время существует потребность в молибденовых тиглях различных габаритов и конфигурации для исследовательских и технических целей при работе с расплавами солей.

На имеющемся оборудовании по разработанной технологии гальванопластического получения молибденовых изделий электролизом расплавленных хлоридов получены тигли различных размеров (максимальная высота 150 мм, диаметр 60 мм) с толщиной стенок от десятых до нескольких миллиметров. Внутренняя поверхность, которая в ряде случаев имела сложный профиль (ступенчатую конусность), не требовала механической обработки. Малая шероховатость наружной поверхности позволила применить тигли непосредственно после удаления матрицы. Ввиду хорошей механической прочности и пластичности, изделия можно обрабатывать на токарном станке в обычных режимах.

Технология проста, производительна. Процесс проводится при 800°C в закрытом электролизере. Скорость осаждения до 0,5 миллиметра в час. Матрицы графитовые.

Полученные тигли испытаны при работе с фторидными расплавами в атмосфере фтористого водорода. Изделия показали высокую коррозионную стойкость, малую адгезию к застывшему расплаву, надежность в работе при многократном использовании вследствие структурной устойчивости электролитических слоев при высоких температурах.

КОРРОЗИЯ ТИТАНА В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д.Г. Дикунов, В.Д. Тхай, И.Н. Озерная

Институт электрохимии УНЦ АН СССР, 620066, г. Свердловск

Химико-термическая обработка титана и его сплавов в расплавленных щелочноземельных хлоридах имеет существенные преимущества перед обработкой в других средах, например, в воздухе или инертных газах: выше скорость и равномерность нагрева деталей, отсутствие окалины и др. Однако в хлоридных ваннах при высокой температуре

