

Продолжение табл.2				
Расход соли, кг/т Mg	59	20,4	19,9	9,0
Экономия на соли, р			1 081	25 605
Расход CaF_2 , кг/т	2,0	1,02	1,00	0,45
Экономия на CaF_2 , р.			221	5 225
Откачка ШЭС, кг/т Mg	313	109	98	48
Экономия на электролите, р.			18 347	102 911
Итого внедрение ММЭР за год экономии, р.			2 770 725	3 435 169
Итого внедрение по сравнению с Э-230 СВО за срок службы с учетом стоимости капремонта, млн. р:			10,60	12,59

УДК 669.721/725

Избирательность жидкометаллических электродов в расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов

В.И.Журавлев, А.В.Волкович

Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева»,
г. Новомосковск

Электрохимическое получение сплавов щелочноземельных металлов (ЩЗМ-Ме:Ca,Sr,Ba) из расплавов хлоридов щелочных металлов (М-Na,K) и MeCl_2 возможно с применением жидкометаллических катодов. В качестве расплавов целесообразно использовать солевые системы $(\text{K-Na})\text{Cl}_{\text{экв}}-26$ мол.% MeCl_2 , плавкие выше $T=923-933$ К [1]. Совокупности требований, предъявляемым к металлам жидких катодов отвечают легкоплавкие электроположительные металлы (ЛЭПМ) II-V групп Периодической системы элементов: Ml-Zn , Cd , Al , Ga , In , Sn , Pb , Sb , Bi . Во всех бинарных системах Ме-

МІ выше температур плавления МІ имеются области жидких растворов различной протяженности [2]. В растворах Ме-МІ всегда имеются концентрационные области (до 3-5 мол. %) в которых для активности ЩЗМ выполняется закон Генри ($\gamma_{Me} = \text{const}$) [3,4]. Для всех систем Ме-МІ характерны значительные отрицательные отклонения от закона Рауля [5]. Щелочные металлы также растворяются в указанных ЛЭПМ кроме системы К-АІ [2]. Величины γ_M в сплавах принимают значения как меньше, так и больше единицы [2,3,4]. Значения стандартных и равновесных потенциалов стронция, бария отрицательнее таковых для натрия и калия в указанных выше расплавах М-СІ- Ме-СІ₂, а для кальция – сопоставимы [3,6]. Из этого следует возможность образования сплава Ме-М-МІ при электролизе. Таким образом, прогнозирование составов получаемых трехкомпонентных сплавов представляет как теоретический, так и практический интерес. Для описания потенциалов сплавов ($E_{сп.}$), рассматриваемых электрохимических систем, целесообразно [7] использовать величины «условных равновесных потенциалов сплавов» $E_{Me^{2+}/Me(MI)}^{P*}$ - для ЩЗМ и $E_{M^+/M(MI)}^{P*}$ - для ЩМ

$$E_{\text{нї}} = E_{Me^{2+}/Me(MI)}^{P*} + \frac{RT}{2F} \ln X_{Me} \quad (1) \quad \text{и} \quad E_{\text{нї}} = E_{M^+/M(MI)}^{P*} + \frac{RT}{F} \ln X_M \quad (2)$$

В работе [8] для описания составов сплавов, получаемых в равновесных процессах, предложено использовать величину «константы избирательности МІ к ЩЗМ относительно ЩМ» - $K_{MI,Me/M} = (X_{Me})^{0.5} \cdot (X_M)^{-1}$. Она рассчитывается совместным решением уравнений (1) и (2)

$$\ln K_{MI,Me/M} = \frac{F}{RT} (E_{Me^{2+}/Me(MI)}^{P*} - E_{M^+/M(MI)}^{P*}) \quad (3)$$

Величина $K_{MI,Me/M}$ не зависит от значений потенциалов сплава – $E_{сп.}$. С другой стороны равновесное отношение X_{Me}/X_M – «показатель избирательности МІ к ЩЗМ относительно ЩМ» ($\theta'_{MI,Me/M}$) в данном расплаве зависит от $E_{сп.}$ и также рассчитывается совместным решением уравнений (1) и (2)

$$\ln \theta'_{MI,Me/M} = \frac{F}{RT} (2E_{Me^{2+}/Me(MI)}^{P*} - E_{M^+/M(MI)}^{P*} - E_{\text{нї}}) \quad (4)$$

Результаты расчетов прогнозных составов трехкомпонентных сплавов ЛЭПМ и их констант избирательности при электролизе расплавов $(K-Na)Cl_{\text{э.кв.}}$ – 26 мол. % $CaCl_2$, $(SrCl_2 \text{ или } BaCl_2)$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Константы избирательности жидких металлов к парам Me/Na
и составы сплавов при $X_{Me} = X_{Na}$ и $X_{Me}=0,05$ мол. дол., $T = 973 \text{ K}$

Сплав	$K_{\text{л, л/к}}$	X' мол. дол. при $X_{Me}=X_K$	X_K при $X_{Me}=0,05$ мол. дол.	Сплав	$K_{\text{л, л/к}}$	X' мол. дол. при $X_{Me}=X_K$	X_K при $X_{Me}=0,05$ мол. дол.
Ca-Zn	920	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Sr-Zn*	570	$3 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-5*}$
Ca-Sn	160	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	Sr-Sn	90	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Ca-Ga	110	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Sr-Ga	50	$4 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Ca-In	90	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Sr-In	50	$4 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Ca-Al	80	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Sr-Al*	34	$9 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-3*}$
Ca-Cd	60	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	Sr-Cd	34	$9 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$
Ca-Pb	24	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Sr-Pb	30	$1 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
Ca-Bi	8	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	Sr-Bi	3	(0,1)	$(7,1 \cdot 10^{-2})$
Ca-Sb	3	(0,11)	$(7,1 \cdot 10^{-2})$	Sr-Sb	1,3	(0,6)	(0,17)
Ba-Zn*	410	$6 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4*}$	Ba-Pb	20	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Ba-Sn	60	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	Ba-In	20	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Ba-Cd	40	$6 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	Ba-Al*	15	$4 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3*}$
Ba-Ga*	30	$1 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3*}$	Ba-Bi	2	(0,25)	(0,11)
				Ba-Sb	1,3	(0,6)	(0,17)

* - расчеты составов сплавов проведены при X_{Sr} и X_{Ba} , отвечающих значениям растворимости при 973 K в соответствующих жидких металлах

Из уравнения (4) видно, что при $X_{Me} = X_M = X'$ достигается значение «потенциала начала избирательности» - E' жидкого металла, который равен

$$E' = 2E_{Me^{2+}/Me(Ml)}^{P*} - E_{M^{+}/M(Ml)}^{P*} \quad (5)$$

Соотношение между показателем и константой избирательности описывается через текущую концентрацию ЦЗМ в сплаве по выражению

$$\theta'_{\text{Ml,Me/M}} = K_{\text{Ml,Me/M}} \sqrt{X_{\text{Me}}} \quad (6)$$

Результаты прогнозных расчетов составов сплавов Ca-K-Ml и Sr-K-Ml, констант избирательности для жидкометаллических катодов в расплавах KCl – 26 мол. % CaCl₂ (SrCl₂) при содержании Me до 0,05 мол. дол. представлены в табл. 2.

Таблица 2

Константы избирательности жидких металлов к парам Me/K
и составы сплавов при $X_{\text{Me}} = X_{\text{K}}$ и $X_{\text{Me}} = 0,05$ мол. дол., $T = 973$ К

Сплав	$K_{\text{л, в/к}}$	X' мол. дол. при $X_{\text{Me}} = X_{\text{K}}$	X_{K} при $X_{\text{Me}} = 0,05$ мол. дол.	Сплав	$K_{\text{л, в/к}}$	X' мол. дол. при $X_{\text{Me}} = X_{\text{K}}$	X_{K} при $X_{\text{Me}} = 0,05$ мол. дол.
Ca-Zn	5140	$4 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	Sr-Zn*	3430	$9 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-5*}$
Ca-In	900	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Sr-In	488	$4 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Ca-Sn	600	$3 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	Sr-Sn	350	$8 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
Ca-Ga	510	$4 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	Sr-Ga	270	$1 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
Ca-Cd	500	$4 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	Sr-Cd	310	$1 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Ca-Pb	110	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Sr-Pb	110	$8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Ca-Bi	9	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	Sr-Bi	4	$6 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
Ca-Sb	2,6	(0,15)	$(8,3 \cdot 10^{-2})$	Sr-Sb	1,1	(0,8)	(0,21)

Рассмотренные металлы значительно различаются по своей избирательности к парам Me/M в одном и том же расплаве. Видно, что избирательность к парам Me/Na, а также парам Ca/K и Sr/K уменьшается при переходе от металлов II группы к металлам V группы и от пар Me/K к Me/Na.

Литература

1. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Справочник. Л.: Химия, 1972.
2. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справочник. М.: Metallurgy, 1986.

3. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск.: Металлургия, 1993.
4. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1978.
5. Журавлев В.И., Волкович А.В.// Известия ТулГУ. Естественные науки. 2014. Вып. 1. Ч.2. с. 171.
6. Смирнов Б.Г. Электродные потенциалы в разбавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
7. Журавлев В.И., Волкович А.В.// Матер. докл. XVI Рос. конф.(с междун. участ.) Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. (16-20 сент. 2013 г.). Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. Т.1. С.85.
8. Журавлев В.И., Волкович А.В., Жиркова Ю.Н. // Там же Т.1. С.82.

УДК 669.721/725

ЗАКОНОМЕРНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В ТВЕРДОМ МАГНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Лебедев ¹⁾, М.Ч. Ахмедов ²⁾

УрФУ, Екатеринбург ¹⁾

Таджикский технический университет имени академика М.С.Осими,

г.Душанбе ²⁾

Обобщены известные из литературы сведения о растворимости РЗМ в твердом магнии, установлена количественная взаимосвязь параметров растворимости с разницей металлических атомных радиусов РЗМ и магния.

Магний является одним из наиболее легких металлов. Его плотность (1,74 г/см³) в 1,5 раза меньше плотности алюминия в 2,5 раза меньше плотности титана, в 4,5 раза меньше плотности железа. При легировании удастся