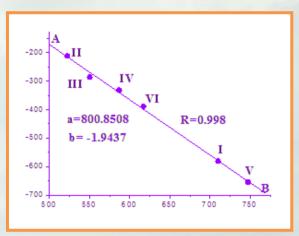
# Бутлеровские сообщения

№8, том 71. 2022



ISSN 2074-0212 русскоязычная печатная версия с 2009 года



International Edition in English from 2009 (Print):

Butlerov Communications ISSN 2074-0948

International Edition in English from 2021 (Online):

**Butlerov Communications A** 

Advances in Organic Chemistry & Technologies

Butlerov Communications B

Advances in Chemistry & Thermophysics

**Butlerov Communications C** 

Advances in Biochemistry & Technologies



Юридическим учредителем журнала "Бутлеровские сообщения" является ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие"

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве с НФБ.

#### В 2022 году соучредителями журнала являются:

- 1. Бурятский государственный университет,
- 2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
- 3. Ивановский государственный университет,
- 4. Институт химии нефти СО РАН,
- 5. Казанский национальный исследовательский технологический университет,
- 6. Кемеровский государственный университет,
- 7. Научный фонд им. А.М. Бутлерова,
- 8. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
- 9. Пермская государственная фармацевтическая академия,
- 10. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
- 11. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
- 12. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
- 13. Самарский государственный технический университет,
- 14. Самарский государственный университет,
- 15. Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
- 16. Саратовский государственный университет,
- 17. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
- 18. Тульский государственный университет,
- 19. Федеральное казенное предприятие "ГосНИИХП" (г. Казань),
- 20. Челябинский государственный университет.

<u>Главные редакторы:</u> Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич <u>Исполнительный редактор:</u> Курдюков Александр Иванович

#### Адрес редакции:

ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

#### Контактная информация:

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.ru

Интернет: http://butlerov.com/

Свободная цена. Тираж – менее 1100 шт. Тираж отпечатан 31 августа 2022 г. Подраздел: Технология неорганических веществ. Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/22-71-8-51 Цифровой идентификатор объекта – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-8-51

Поступила в редакцию 14 июля 2022 г. УДК 546.161.541.127/.127.4.

# Исследование напряжения разложения системы K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>-LiF-NaF-KF

© Карелин $^{1*}$  Владимир Александрович, Егоров $^{1}$  Николай Борисович, Ле $^{1}$  Хай Шон, Карелина $^{1}$  Надежда Владимировна, Киеу $^{1}$  Бак Тхуан, Ле $^{2}$  Хуонг Тхи Май

Отделение ядерно-топливного цикла Инженерной ядерно-технологической школы. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. пр. Ленина, 30. г. Томск, 634050. Томская область. Россия. <sup>2</sup> Ядерный учебный центр (ЯУЦ) Вьетнамского института по ядерной энергии (ВИЯЭ). ул. Нгуен Туан 140, район Тхань Суан, г. Ханой, Вьетнам. Тел.: +7 (3822) 701777, вн.т. 2269. E-mail: vakarelin@tpu.ru

\*Ведущий направление; \*Поддерживающий переписку

*Ключевые слова:* солевые расплавы, фториды лития, натрия, калия, фторотитанат калия, электролиз, вольт-амперные кривые, поляризационные кривые, потенциалы разложения, плотность тока.

#### Аннотация

Выполнены исследования по определению зависимости изменения напряжения разложения системы K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>-LiF-NaF-KF от различных факторов. Результаты, полученные при проведении исследований, могут быть использованы при выборе оптимальных параметров промышленного процесса получения титановых порошков методом электролиза. Обоснована необходимость применения в качестве электролита трехкомпонентной эвтектической смеси, состоящей из фторидов щелочных металлов – лития, натрия и калия (FLiNaK). Описана методика очистки K2TiF6, используемого в процессе определения его потенциала разложения. Приведена конструкция электролитической ячейки, используемой в исследованиях. При изучении вольт-амперных кривых, полученных при 780 °C и после него показано, что на поляризационной кривой, снятой без проведения предварительного электролиза, ярко выражены три перегиба, а на кривой после предварительного электролиза обнаружено лишь два перегиба. Сделан вывод о том, что протекают три различных катодных электродных процесса. Детально изучены особенности изменения напряжения разложения содержащего К<sub>2</sub>ТіF<sub>6</sub> расплава от обратной э.д.с. поляризации и катодного потенциала. В результате получены три группы зависимостей потенциала разложения от катодной плотности тока и температуры. Экспериментально полученные потенциалы разложения превышают литературные данные. Для установления причины расхождения величин потенциалов проведены их измерения в среде различных газов – смеси азота, оксида углерода и углекислоты; аргона и хлора. При этом был обнаружен еще один потенциал разложения при 0.6 В, свидетельствующий о выделении на катоде водорода, а при напряжении 2.16 В (при 650 °C) происходило выделение титана. Также выполнены исследования состава катодных осадков, полученных при увеличении напряжениях разложения с 1.38 до 3.5 В. Установлено, что при напряжении 2.16 В (при 600 °C), в катодном осадке содержится от 97 до 99.9% металлического (активного) титана, а при дальнейшем росте напряжения образующийся осадок загрязняется калием.

#### Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Карелин В.А., Егоров Н.Б., Ле Х.Ш., Карелина Н.В., Киеу Б.Т., Ле Х.Т.М. Исследование напряжения разложения системы  $K_2$ TiF<sub>6</sub>–LiF–NaF–KF. *Бутлеровские сообщения*. **2022**. Т.71. №8. С.51-58. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-8-51

или

Vladimir A. Karelin, Nikolay B. Egorov, Hai S. Le, Nadezhda V. Karelina, Bach T. Kieu, Huong T. M. Le. Investigation decomposition voltage of K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>–LiF–NaF–KF system. *Butlerov Communications*. **2022**. Vol.71. No.8. P.51-58. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-8-51. (Russian)

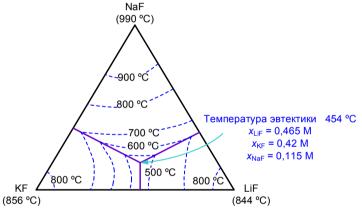
#### Введение

Одним из наиболее перспективных способов получения металлического титана является электролиз расплавленных солей. Исследовано множество различных солевых расплавов [1-2], температуры плавления которых приведены в табл. 1, однако лишь немногие оказались пригодными для электролитического выделения из них титана [3-7].

1. Nasand, I convoluda I araperan, I occur. $\bigcirc$ Dynalepotekue cooduaenur, <b>2022</b> . 1./1. N20.	г. Казань.	Республика Татарстан	г. Россия. ©	Бутлеровские сооби	иения. 2022.	T.71. №8.
---	------------	----------------------	--------------	--------------------	--------------	-----------

	T. 0.0
Система, состав	Температура плавления, °С
KCl (0.400)–LiCl (0.519)–SrCl <sub>2</sub>	328
KCl (0.065)–LiCl (0.560)–LiF	346
KCl (0.36)–LiCl (0.55)–NaCl	346
LiCl (0.484)–NaCl (0.226)–SrCl <sub>2</sub>	424
KCl (0.065)–KF (0.475)–LiF	468
BaF <sub>2</sub> (0.03)–KF (0.47)–LiF	472
KF (0.465)–LiF (0.501)–SrF <sub>2</sub>	483
CaF <sub>2</sub> (0.111)–LiF (0.511)–NaF	0,607
BaF <sub>2</sub> (0.070)–LiF (0.545)–NaF	621
BaF <sub>2</sub> (0.22)–LiF (0.52)–MgF <sub>2</sub>	654
BaF <sub>2</sub> (0.19)–KF (0.54)–NaF	658
CaF <sub>2</sub> (0.12-0,13)–LiF (0.59-0.64)–MgF <sub>2</sub>	672-676
CaF <sub>2</sub> (0.10)–KF (0.62)–NaF	676
BaF <sub>2</sub> (0.031)–LiCl (0.753)–LiF	690
CaF <sub>2</sub> (0.13)–LiF (0.73)–SrF <sub>2</sub>	740
BaCl <sub>2</sub> (0.760)–BaF <sub>2</sub> (0.065)–CaF <sub>2</sub>	776
BaF <sub>2</sub> (0.21)– NaF (0.61)–SrF <sub>2</sub>	804

Табл. 1. Составы и температуры плавления некоторых эвтектических смесей в трехкомпонентных системах



**Рис. 1.** Диаграмма плавкости расплава FLiNaK, состав и температура эвтектической смеси

Основным критерием выбора состава электролита является минимальное значение температуры плавления фторидного расплава и наличие в его составе только фторидов щелочных металлов (ФЩМ). Только в таких условиях на аноде электролизера возможно выделение элементного фтора, который рециклируется в процесс фторирования одного из наиболее распространенных титановых концентратов — ильменитового.

Наиболее полно таким требованиям удовлетворяет трехкомпонентная система, состоящая из фторидов щелочных

металлов – лития, натрия и калия, получившая название FLiNaK. Диаграмма плавкости FLiNaK представлена на рис. 1 [8]. Тройная система LiF–NaF–KF, которую в этой работе применяли в качестве растворителя, исследована различными авторами [9, 10].

#### Экспериментальная часть

При проведении процесса электролитического получения титанового порошка тетрафторид титана ( $TiF_4$ ), предварительно подогретый до ~300 °C, подают в солевой расплав FLiNaK, предварительно нагретый до 500 °C [11, 12]. Подачу  $TiF_4$  проводят таким образом, чтобы обеспечить максимальное время его взаимодействия с расплавом FLiNaK, т.е. в «донную область» расплава [13]. В результате обеспечивается практически полное поглощение  $TiF_4$  расплавом FLiNaK с образованием фторотитаната калия ( $K_2TiF_6$ ) поскольку устойчивость этого комплексного соединения выше, чем у фторотитанатов лития и натрия. Подачу  $TiF_4$  проводят таким образом, чтобы концентрация Ti в образовавшемся расплаве не превышала 3%.

В результате получают 4-х компонентную систему состава  $K_2$ TiF<sub>6</sub>—LiF—NaF—KF [14]. Ключевым параметром процесса электролиза Тi является определение напряжения разложения указанной системы [15]. Поскольку значение этого параметра не изучено, возникает необходимость в изучении этой системы.

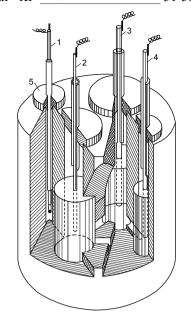
Перед определением величины напряжения разложения системы  $K_2TiF_6$ –LiF–NaF–KF, определим потенциалы разложения чистого фторотитаната калия [16-19]. Исходную соль  $K_2TiF_6$  получали путем многократной перекристаллизации исходной соли, выпускаемой в промышленных масштабах. Перекристаллизованный фторотитанат калия сушили при 80-100 °C в вакуумном шкафу. Содержание основных компонентов в очищенной соли: K - 32.5%; Ti - 20.0%; F - 47.5% [20].

52 http://butlerov.com/ © Butlerov Communications B. 2022. Vol.3. No.1. Id.19.

При проведении исследований применяли фторид лития в соответствии с ТУ 20.13.62-024-69886968-2017 квалификации «ч.д.а.», фторид натрия в соответствии с ГОСТ 4463-76 квалификации «ч.д.а.» и фторид калия в соответствии с ГОСТ 20848-75 квалификации «ч.д.а.», которые предварительно перекристаллизовали и прокаливали при 750 °С. В ходе проведения исследований кроме снятия кривых сила тока—напряжение (І–U-кривые, вольт-амперные кривые) измеряли обратную э.д.с. поляризации и величины различных электродных потенциалов. В качестве электрода сравнения использовали титановый стержень, изготовленный йодидным способом. Схема установки аналогична описанной в [21-22].

Электролитическую ячейку изготавливали из графитового цилиндра Ø 75 мм, высотой 100 мм. В цилиндре высверливали четыре отверстия. Два из них Ø 25 мм и высотой 80 мм были соединены между собой у основания каналом. Они служили катодным и анодным пространствами. Третье отверстие Ø 15 мм и глубиной 80 мм было соединено каналами с катодным и анодным пространствами и служило для электрода сравнения. В четвертое помещалась платинаплатинородиевая термопара, защищенная чехлом из диоксида циркония. Электроды защищали трубками, изготовленными из диоксида циркония, которые были вмонтированы в графитовые пробки.

Катод изготавливали из прутков металлического циркония, полученного йодидным способом. Общий вид электролизера представлен на рис. 2. Во всех исследованиях в качестве анодов применяли спектрально-чистые графитовые стержни.



**Рис. 2.** Электролитическая ячейка. 1 – термопара; 2 – катод; 3 – анод; 4 – электрод сравнения; 5 – графитовые пробки

#### Результаты и их обсуждение

Вольт-амперные кривые снимали как при повышении напряжения на ячейке, так и при его понижении после предварительного электролиза. Зависимости, полученные без предварительного электролиза (при повышении напряжения на ячейке) плохо воспроизводимы, а соответствующие потенциалы разложения занижены. Это происходило из-за того, что электроды не успевали насытиться продуктами электролиза. Если зависимости снимали после предварительного электролиза и при понижающемся напряжении, то воспроизводимость их достаточно высокая.

На рис. 3 приведены зависимости, полученные при 780 °C без предварительного электролиза (1) и после него (2). На зависимости 1 видны три перегиба: 1 — при напряжении 1.28 В (плотность тока  $\eta = 15 \text{ A/дм}^2$ ), 2 - 1.96 B ( $\eta = 100 \text{ A/дм}^2$ ), 3 - 2.95 B ( $\eta = 450 \text{ A/дм}^2$ ).

Зависимость 2 получена после проведения предварительного электролиза при  $U = 5.2~\mathrm{B}$  в течение 5 мин. На ней можно было обнаружить только два перегиба: первый при  $2.15~\mathrm{B}$ , второй при  $3.00~\mathrm{B}$ .

Результаты, на основании которых построена зависимость 1, были использованы для построения графика в координатах lg I-U, который показан на рис. 4.

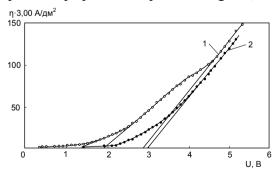
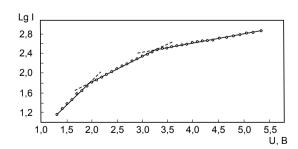


Рис. 3. Поляризационные кривые: 1 — без предварительного электролиза; 2 — с предварительным электролизом



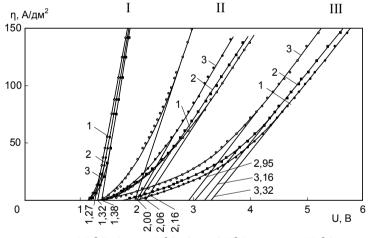
**Рис. 4.** Зависимость изменения потенциала разложения при проведении предварительного электролиза и без него в координатах lgI-U

Из рисунка видно, что протекают три электродных процесса. Если считать, что во всех случаях анодный процесс один и тот же, то можно предположить возможность протекания трех различных катодных процессов, которые имеют место при электролизе расплава фторотитаната калия.

Выполнены исследования зависимости изменения напряжения разложения расплава, содержащего  $K_2TiF_6$ , от обратной э.д.с. поляризации и катодного потенциала. Проведены три серии опытов, в которых определяли потенциалы разложения в зависимости от различных условий. Результаты исследований приведены в табл. 2 и на рис. 5.

Табл. 2. Изменение напряжения разложения расплава, содержащего
$K_2 TiF_6$ , от обратной э.д.с. поляризации и катодного потенциала

Температура,	Напряжение	Обратная э.д.с.	Катодный	$\frac{dE}{d}$ · 10 <sup>-3</sup>
°C	разложения, В	поляризации, В	потенциал, В	$\frac{\overline{dt}}{dt}$
После пр	оведения предва	рительного электр	ролиза при 15 А	./дм <sup>2</sup>
700	1.38	1.350	-0.029	
750	1.32	1.300	-0.028	1.25
780	1.27	1.252	-0.028	1.23
820	1.23	1.200	-0.028	•
После про	оведения предвар	ительного электр	олиза при 100 д	<b>4</b> /дм <sup>2</sup>
700	2.16	2.128	-0.056	
720	2.12	2.029	-0.084	1.5
750	2.06	1.958	-0.088	1.5
820	1.98	1.952	-0.094	•
После про	оведения предвар	оительного электр	олиза при 450 д	<b>4</b> /дм <sup>2</sup>
700	3.32	2.85	-0.287	_
720	3.22	2.80	-0.282	
740	3.16	2.75	-0.282	3.7
770	3.03	2.60	-0.261	:
800	2.95	2.45	-0.256	_



I: 1 – 700 °C; 2 – 750 °C; 3 – 780 °C; II: 1 – 700 °C; 2 – 750 °C; 3 – 780 °C; III: 1 – 700 °C; 2 – 740 °C; 3 – 800 °C;

**Рис. 5.** Зависимость потенциала разложения от плотности тока  $\eta$  и температуры.  $I - \eta \times 0.10 \text{ A/дm}^2$ ;  $II - \eta \times 0.66 \text{ A/дm}^2$ ;  $III - \eta \times 3.00 \text{ A/дm}^2$ 

Первая группа зависимостей получена после предварительного электролиза, который проводили в течение двух часов при плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup> и напряжении 1.8 В; вторая – после предварительного электролиза в течение получаса и плотности тока примерно 100 А/дм<sup>2</sup>, третья – после предварительного электролиза в течение 5-10 мин. и плотности тока 450 А/дм<sup>2</sup>.

Все зависимости представлены на одном рисунке, но в разных масштабах. Для І-ой группы  $\eta \times 0.1~A/\text{дм}^2$ , для второй  $\eta \times 0.66~A/\text{дм}^2$  и для третьей  $\eta \times 3.0~A/\text{дм}^2$ .

Таким образом, в зависимости от условий при электролизе фторотитаната калия можно наблюдать три потенциала разложения, которые описываются следующими уравнениями:

$$E_1 = 1.38 - 1.25 \cdot 10^{-3}$$
,  $t = 700$  °C;  
 $E_2 = 2.16 - 1.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $t = 700$  °C;  
 $E_3 = 3.32 - 3.7 \cdot 10^{-3}$ ;  $t = 700$  °C.

Из сопоставления величин потенциалов разложения фторотитаната калия, полученных как методом построения кривых, так и с использованием э.д.с. поляризации (табл. 2), видно, что при плотностях тока до  $100~\text{A/дм}^2$  и рабочем напряжении на электролизере до 4.0~B эти величины почти одинаковы. Потенциал катода по отношению к титановому электроду сравнения не превышает 0.094~B.

При дальнейшем увеличении плотности тока и рабочего напряжения на электролизере величины потенциалов разложения, определенные из э.д.с. поляризации, на 0.5-0.6 В ниже величин, определенных методом построения зависимостей сила тока-напряжение. При этом потенциал катода по отношению к титану становится отрицательней на 0.3 В. Можно предположить, что в процессе электролиза выделяется недостаточное количество продуктов на катоде и при переключении ячейки на потенциометрическую схему электрод быстро деполяризуется.

При соблюдении одинакового режима измерения величины потенциалов разложения обладают высокой степенью воспроизводимости.

Полученные результаты трудно сравнивать с литературными данными [23], поскольку в них величина первого потенциала (1.3 В) указана только для температуры 593 °С. Однако, используя величины, полученные при экстраполяции на основании температурных коэффициентов, можно сравнить полученные результаты. Соответствующие данные приведены в табл. 3.

Табл. 3. Сравнение экспериментально полученных потенциалов

	разл	пожени	я E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub>	и Е3 с	литерат	гурным	и данн	ЫМИ	
		Экспе	римента	льные ,	данные		Литер	атурны	е данны
- TO			Б			• • •		••	Б

	Экспериментальные данные			Литературны	е данные [23]
Температура,	Первый	Второй	Третий	Первый	Второй
°C	потенциал, В	потенциал, В	потенциал, В	потенциал, В	потенциал, В
550	1.56	2.38	3.68	1.30	2.15
650	1.38	2.16	3.32	_	1.62
720	1.23	1.98	2.95	_	1.26

Для уточнения природы величин потенциалов проведены измерения в среде различных

газов с тщательно высушенными препаратами. Несколько измерений выполнено с применением воздушно-сухого K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. При этом был обнаружен еще один потенциал разложения при 0.6 В. При таком напряжении на катоде выделялся водород, а при напряжении 2.16 В (при 650 °C) происходило выделение титана. После хорошей просушки препарата и предварительного электролиза потенциал разложения при 0.6 В не был обнаружен. Величины потенциалов разложения, полученные после пред-варительного электролиза при  $\eta = 15 \text{ A/дм}^2$ , в зависимости от газовой среды над расплавом в катодном пространстве, приведены в табл. 4.

**Табл. 4.** Зависимость изменения потенциала разложения  $K_2TiF_6$  от газовой среды над расплавом электролита в катодном пространстве

Газовая среда над		Величі	ины поте	нциала
расплавом в катодном	Потенциал	pas	зложения	, B
пространстве	разложения	550 °C	600 °C	700 °C
Смесь азота, оксида	$E_1$	1.38	1.32	1.24
углерода и углекислоты Аргон Хлор	$E_2$	2.16	2.06	1.99
	E <sub>3</sub>	3.32	3.15	2.95
	$E_1$	1.44	1.40	1.34
	$E_2$	2.60	2.52	2.44
	$E_3$	3.36	3.16	3.00
	$E_1$	1.32	1.26	1.19
	$E_2$	2.10	2.0	1.9
	$E_3$	3.16	3.0	2.82
Воздух	$E_1$	1.20	1.11	1.06

Видно, что потенциалы разложения  $K_2 Ti F_6$  имеют наиболее высокие значения при заполнении катодного пространства над расплавом аргоном и самые низкие — в открытом электролизере без защитной атмосферы. Это явление можно объяснить процессом деполяризации катода кислородом воздуха.

Кроме того, выполнены исследования состава катодных осадков, полученных при различных напряжениях разложения. Катодный осадок, полученный при напряжении 1.38 В (при 600 °С), представляет собой черный порошок, не содержащий активного титана. Рентгеноструктурный анализ порошка показал, что он не содержит металлического титана. По-видимому, осадок является соединением титана низшей валентности. Катодные осадки, полученные при напряжении 2.16 В (при 600 °С), содержат от 97 до 99.9% металлического (активного) титана, определенного методом сжигания. Катодные осадки, полученные при напряжении выше 3.5 В,

кроме металлического титана содержат еще значительные количества калия. В результате выполненных исследований можно дать следующие толкования различных величин напряжения разложения, наблюдаемых при электролизе фторотитаната калия (при 600 °C).

**Табл. 5.** Изменение потенциалов разложения системы  $K_2$ TiF<sub>6</sub>—LiF—NaF—KF в зависимости от содержания фторотитаната калия

Состав электролита,		Потенциал	По	тенциа.	ЛЫ
	% мол.	•		пожени	
K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	LiF–NaF–KF	-разложения	550 °C	600 °C	700 °C
0	100	$E_1$	2.95	2.86	2.74
	100		3.43	3.33	3.22
		$\mathrm{E}_{1}$	1.52	1.46	1.38
25	75	$E_2$	2.56	2.50	2.42
		E <sub>3</sub>	3.22	3.16	3.04
		$E_1$	1.44	1.40	1.38
50	50	$E_2$	2.30	2.22	2.10
		E <sub>3</sub>	8.26	3.20	3.08
		$E_1$	1.46	1.44	1.40
75	25	$E_2$	2.28	2.14	2.04
		E <sub>3</sub>	3.28	3.20	3.12
		$E_1$	1.38	1.32	1.24
100	0	E <sub>2</sub>	2.16	2.06	1.99
-		E <sub>3</sub>	3.32	3.15	2.95

Потенциал 0.6 В относится к разложению воды, потенциал 1.38 В характеризует восстановление  $\mathrm{Ti}^{4+}$  до низшей валентности, потенциал 2.16 В относится к катодному выделению титана, при потенциале 3.32 В и выше происходит выделение калия.

При исследовании напряжения разложения  $K_2$ TiF<sub>6</sub> показано, что титановый катод растворяется в  $K_2$ TiF<sub>6</sub>. Этот процесс весьма заметен при малых плотностях тока, и, вероятно, сопровождается образованием соединений титана с низшей валентностью.

Для исследования потенциалов разложения системы  $K_2TiF_6$ —LiF—NaF—KF в зависимости от содержания фторотитаната калия, было проведено пять серий опытов, охватывающих диапазон концентраций от 0 до 100%.

Данные, полученные не менее чем из трех определений, приведены в табл. 5.

#### Заключение

При снятии вольт-амперных зависимостей (сила тока-напряжение) для эвтектической смеси LiF–NaF–KF предварительный электролиз проводили соответственно при 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 4.5; и 5.0 В. По IV-кривым можно сделать вывод о том, что для полученных зависимостей характерны два потенциала разложения. Первый потенциал соответствует разложению NaF, второй – KF и обнаруживается только после предварительного электролиза, проведенного при напряжении, превышающем 3.3 В. При этом первый потенциал, как правило, не обнаруживается.

С увеличением рабочего напряжения на электролизере до  $4.5~\mathrm{B}$  возрастает и величина второго потенциала. Однако при проведении предварительного электролиза при напряжении на электролизере выше  $4.5~\mathrm{B}$ , величина второго потенциала остается постоянной. На зависимостях, относящихся к системе  $K_2\mathrm{TiF}_6\mathrm{-LiF-NaF-KF}$ , наблюдается по три перегиба: первый соответствует электролитическому восстановлению  $K_2\mathrm{TiF}_6$  до соединения с низшей валентностью титана, второй — выделению на катоде металлического титана и третий — разложению  $K_7\mathrm{TiF}_6\mathrm{C}$  величины первых двух потенциалов разложения уменьшаются с ростом концентрации  $K_2\mathrm{TiF}_6\mathrm{C}$ 

Англоязычная версия данной статьи опубликована в журнале Butlerov Communications B [24].

#### Выводы

- 1. Исследованы потенциалы разложения, обратная э.д.с. поляризации и катодный потенциал в расплаве фторотитаната калия и в системе  $K_2TiF_6$ –LiF–NaF–KF в зависимости от температуры, газовой среды над расплавом в катодном пространстве и концентрации  $K_2TiF_6$ .
- 2. Установлено, что электролиз расплава фторотитаната калия характеризуется тремя потенциалами разложения: первый относится к процессу электролитического восстановления солей титана до низшей его валентности; второй к процессу выделения на катоде металлического титана; третий к разложению фторида калия с выделением на катоде металлического калия.
- 3. Самые низкие величины потенциала разложения расплава фторотитаната калия наблюдаются в том случае, когда над расплавом в катодном пространстве находится воздух и самые высокие в атмосфере аргона.

	5(	6 http://	/butlerov.com/	Butlerov	Communicat	ions B. <b>20</b>	<ol><li>Vol</li></ol>	1.3. No	.1. I	d.	19	
--	----	-----------	----------------	----------	------------	-------------------	-----------------------	---------	-------	----	----	--

#### Благодарности

Авторы статьи выражают признательны директору Инженерной ядерно-технологической школы за предоставление возможности проведения вышеописанных исследований в лабораториях с использованием современного высокотехнологичного оборулования.

#### Литература

- [1] Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. Ленинград: Химия. 1981. 488с.
- [2] Устинов В.С., Дрозденко В.А., Олесов Ю.Г. Электролитическое получение титана. М.: Металлургия.
- [3] G.Z. Chen, D.J. Fray, T.W. Farthing. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. Nature. 2000. Vol.407. P.361-364.
- [4] R.O. Suzuki, K. Ono. Direct Reduction Processes for Titanium Oxide in Molten Salt. *Journal of the Minerals*, Metals and Materials Society. 2007. Vol.59. No.1. P.68-71.
- [5] S.O. Jiao, H.M. Zhu. Electrolysis of Ti<sub>2</sub>CO solid solution prepared by TiC and TiO<sub>2</sub>. Journal of Alloys and Compounds. 2007. Vol.438. P.243-246.
- [6] O.Y. Wang, J. Song, J. Wu, S.O. Jiao, J. Hou, H.M. Zhu. A new consumable anode material of titanium oxycarbonitride for the USTB titanium process, Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. 16, 8086.
- [7] U.B. Pal. A lower carbon footprint process for production of metals from their oxide sources. JOM. 2008. Vol.60. P.43.
- [8] O. Beneš, R.J.M. Konings. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications. Journal of Fluorine Chemistry. 2009. Vol.130. Iss.1. January. P.22-29. https://doi.org/10.1016/j.ifluchem.2008.07.014
- Shao-Chun Lee, Yangin Zhai, Zhixia Li, Nathan P. Walter, Melissa Rose. Comparative Studies of the Structural and Transport Properties of Molten Salt FLiNaK Using the Machine-Learned Neural Network and Reparametrized Classical Forcefields, J. Phys. Chem. 2021, Vol. 125, No.37, P.10562-10570. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c05608
- Справочник по расплавленным солям. Под. ред. А.Г. Морачевского. Ленинград: Химия. 1971. Т.1. 488c.; **1972**. T.2. 160c.; **1974**. T.3. 240c.
- [11] R. Freile, M. Kimber. Influence of molten salt-(FLiNaK) thermophysical properties on a heated tube using CFD RANS turbulence modeling of an experimental testbed. EPJ Nuclear Sci. Technol. 2019. Vol.5. Iss.16. P.1-13. https://doi.org/10.1051/epjn/2019027
- Тарасов А.В. Металлургия титана. Москва: ИКИ "Академкнига". 2003. 328с.
- Y. Wang, J. Zhang. Electrochemical Properties of CrF<sub>2</sub> in FLiNaK Molten Salt and the New Analytical Methods for their Determination. Journal of The Electrochemical Society. 2020. Vol.167. Number 8. Paper Number 086503. https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ab8923/pdf
- Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных [14] сред. *Москва: Наука*. **2006**. 302с.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия. 1971. 454с.
- Карелин В.А., Ле III.Х., Карелина Н.В., Ле Х.Т.М. Процессы электростатической сепарации и флотации в обогащении ильменитовых руд из Вьетнама и химическая переработка полученных концентратов. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. T.333. No.2. C.38-52.
- V.A. Karelin, Son Hai Le, N.V. Karelina, A.N. Strashko, A.V. Sazonov, M.T. Le. Huong. Thermodynamics and Kinetics Research of the Fluorination Process of the Concentrate Rutile. Metals. 2021. Vol.12. Iss.1. Article Number 34.
- V.A. Karelin, F.A. Voroshilov, A.N. Strashko, A.V. Sazonov, N.V. Karelina. Fluorination of rutile, electrochemical reduction of titanium fluoride to titanium, and its separation from the electrolyte salts melt. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2020. Vol.55. No.5. P.1111-1119.
- V.A. Karelin, F.A. Voroshilov, A.N. Strashko, A.V. Sazonov, N.V. Karelina. Fluorination of rutile, electrochemical reduction of titanium fluoride to titanium, and its separation from the electrolyte salts melt. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2020. Vol.55. No.5. P.1111-1119.
- Ле Шон Хай, Карелина Н.В. Переработка ильменитовых концентратов из Вьетнама. Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров сборник тезисов докладов Х Международной научно-практической конференции, г. Томск, 09-11 сентября 2020 г.: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий, Российский фонд фундаментальных исследований; ред. кол. И.В. Шаманин, В.П. Кривобоков, А.Г. Горюнов, В.А. Карелин. *Томск: Ветер.* **2020**. С.137-138.
- Шейко И.Н., Делимарский Ю.К. Исследование потенциалов разложения системы BeCl<sub>2</sub>-NaCl в [21] зависимости от соотношения компонентов в расплаве. Украинский химический журнал. 1957. Т.23. Вып. 6. С.713-720.

Полная исследов	ательская	публикания
-----------------	-----------	------------

\_ Карелин В.А., Егоров Н.Б., Ле Х.Ш., Карелина Н.В., Киеу Б.Т., Ле Х.Т.М.

- [22] Гопиенко В.Г. Конструкции электролизеров для получения и рафинирования тугоплавких металлов в расплавах. *Москва: Цветметинформация*. **1966**. 36с.
- [23] M. Steinberg, M. Sibert, E. Wainer. Extractive Metallurgy of Zirconium by the Electrolysis of Fused Salts. *J. Electrochem. Society.* **1954**. Vol.101. No.2. P.63-78.
- [24] Vladimir A. Karelin, Nikolay B. Egorov, Hai S. Le, Nadezhda V. Karelina, Bach T. Kieu, Huong T. M. Le. Investigation decomposition voltage of K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>–LiF–NaF–KF system. *Butlerov Communications B*. 2022. Vol.3. No.1. Id.19. DOI: 10.37952/ROI-jbc-B/22-3-1-19

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

### **Butlerov Communications B**

Advances in Chemistry & Thermophysics

*The Reference Object Identifier* – ROI-jbc-B/22-3-1-19 *The Digital Object Identifier* – DOI: 10.37952/ROI-jbc-B/22-3-1-19

## Investigation decomposition voltage of K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>–LiF–NaF–KF system

Vladimir A. Karelin, 1\* Nikolay B. Egorov, 1 Hai S. Le, 1 Nadezhda V. Karelina, 1 Bach T. Kieu, 1 Huong T. M. Le<sup>2</sup>

 Department of the Nuclear Fuel Cycle of the School of Nuclear Technology Engineering. National Research Tomsk Polytechnic University. Lenin Ave., 30. Tomsk, 634050. Tomsk Region. Russia.
 Nuclear Training Center (NTC) of the Vietnam Institute of Nuclear Energy (VNUE) Nguyen Tuan St., 140. Thanh Xuan District. Hanoi. Vietnam. Phone: +7 (382) 270-17-77, ext. 2269. E-mail: vakarelin@tpu.ru

*Keywords:* salt melts, lithium, sodium, potassium fluorides, potassium fluorotitanate, electrolysis, current-voltage curves, polarization curves, decomposition potentials, current density.

#### **Abstract**

Studies have been carried out to determine the dependence of the change in the decomposition voltage of the K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>-LiF-NaF-KF system on various factors. The results obtained during the research can be used in choosing the optimal parameters for the industrial process of obtaining titanium powders by electrolysis. The necessity of using a three-component eutectic mixture consisting of alkali metal fluorides - lithium, sodium and potassium (FLiNaK) as an electrolyte is substantiated. A procedure for the purification of K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> used in the process of determining its decomposition potential is described. The design of the electrolytic cell used in research is given. When studying the current-voltage curves obtained at 780 °C and after it, it was shown that three inflections were clearly pronounced on the polarization curve taken without preliminary electrolysis, and only two inflections were found on the curve after preliminary electrolysis. It is concluded that three different cathodic electrode processes take place. The features of the change in the decomposition voltage of a melt containing K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> from the back emf are studied in detail polarization and cathode potential. As a result, three groups of dependences of the decomposition potential on the cathode current density and temperature were obtained. The experimentally obtained decomposition potentials exceed the literature data. To establish the reason for the discrepancy between the values of the potentials, they were measured in a medium of various gases – a mixture of nitrogen, carbon monoxide and carbon dioxide; argon and chlorine. In this case, another decomposition potential was detected at 0.6 V, indicating the release of hydrogen at the cathode, and at a voltage of 2.16 V (at 650 °C), titanium was released. Also, studies of the composition of cathode deposits obtained by increasing the decomposition voltage from 1.38 to 3.5 V were carried out. (active) titanium, and with a further increase in voltage, the resulting precipitate becomes contaminated with potassium.

#### The output for citing the English version of the article:

Vladimir A. Karelin, Nikolay B. Egorov, Hai S. Le, Nadezhda V. Karelina, Bach T. Kieu, Huong T. M. Le. Investigation decomposition voltage of K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>–LiF–NaF–KF system. *Butlerov Communications B.* **2022**. Vol.3. No.1. Id.19. DOI: 10.37952/ROI-jbc-B/22-3-1-19.

58	http://butlerov.com/	© Rutlerov Communications R 2022 Vol 3 No. 1 Id 19

<sup>\*</sup>Supervising author; \*Corresponding author