

Л.В.Грицай, А.О.Омельчук, Р.М.Савчук

**РОЗЧИННІСТЬ ОКСИДІВ КАЛЬЦІЮ І ЦИРКОНІЮ
В ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗПЛАВАХ ХЛОРИДІВ КАЛЬЦІЮ І ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ**

Методами термічного та рентгенофазового аналізів досліджено поведінку оксиду кальцію в евтектичних розплавах складу $\text{CaCl}_2\text{—MCl}$ та діоксиду цирконію в політермічних розрізах потрійних систем $\text{CaO—CaCl}_2\text{—MCl}$ ($M = \text{Li, Na, K}$). Показано, що рівноважний вміст оксиду кальцію в розплавах системи $\text{CaO—CaCl}_2\text{—LiCl}$ набагато вищий, ніж в аналогічних розплавах складу $\text{CaO—CaCl}_2\text{—MCl}$ ($M = \text{Na, K}$). Встановлено, що розчинність діоксиду цирконію в досліджених розплавах зростає із збільшенням кислотної сили відповідного розплаву.

ВСТУП. Раніше [1–3] було показано, що перспективним методом отримання тугоплавких металів (титан, хром, молібден, ніобій, тантал, цирконій та інші) є електрохімічне відновлення відповідних їм оксидів у розплавлених хлоридно-оксидних композиціях. У результаті комплексу електрохімічних перетворень оксиди на катоді відновлюються до металу, а пов'язані з ними іонні кисню переходять у розплавлений електроліт. Під дією електричного поля вони переносяться до анода і розряджаються на ньому.

Необхідною умовою реалізації даного процесу є наявність розплавленої електролітної композиції, що містить достатню кількість розчиненого оксиду кальцію (магнію) або лужного металу для забезпечення відновлення оксиду тугоплавкого металу та розряду аніонів кисню, які утворюються при цьому. В якості однієї з таких композицій запропоновано [1–3] використовувати розплавлену суміш оксиду і хлориду кальцію.

Система складу CaO—CaCl_2 характеризується присутністю однієї евтектики (6.5 % мол. CaO , $T_{\text{пл}} = 1023 \text{ K}$) та однієї перетектики (18.5 % мол. CaO , $T_{\text{пл}} = 1108 \text{ K}$) [4], що дозволяє проводити електроліз у розплавах з високим (до 20 % мол.) вмістом оксиду кальцію в температурному інтервалі 1043–1273 K. Температуру плавлення бінарного розплаву можна понизити шляхом додавання до його складу хлоридів лужних металів. Так, наприклад, склад (% мол.): $\text{CaCl}_2(48.0)\text{—NaCl}(47.0)\text{—CaO}(5.0)$ відповідає евтектиці і має температуру плавлення 773 K [5].

Аналіз науково-технічної літератури [6–8] показав, що інформація про діаграми стану потрійних систем $\text{CaO—CaCl}_2\text{—MCl}$ (M — лужний

метал) та поведінку оксидів тугоплавких металів у даних оксидно-хлоридних розплавах є вкрай обмеженою. На теперішній час досить добре вивчено закономірності розчинення оксиду кальцію в індивідуальних хлоридах лужних металів [6, 7], сумішах складу MCl—CaCl_2 [8]. Показано, що розчинність CaO тим вища, чим більша поляризуюча сила (e/r^2) катіона лужного металу.

З огляду на перспективу застосування запропонованого методу для отримання тугоплавких металів (у тому числі цирконію) та сплавів на їх основі інформація про розчинність оксидів кальцію (магнію) і перехідних металів у розплавлених галогенідно-оксидних композиціях на основі лужних металів і кальцію (магнію) має не тільки науковий, а й практичний інтерес.

У даній роботі приведені результати досліджень розчинності оксидів кальцію та цирконію в евтектичних розплавах хлоридів лужних металів і кальцію.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Розчинність оксидів кальцію і цирконію вивчали методом термічного фазового аналізу та ізотермічного насичення в платинових тиглях в атмосфері аргону [9]. Для термічного аналізу (ДТА) використовували дериватограф Q1500 з комп'ютерною реєстрацією термограм. В якості еталону застосовували оксид алюмінію, прожарений при температурі 1273 K. Швидкість нагрівання зразків становила 10 град/хв.

Для досліджень використовували заздалегідь зневоднені реактиви кваліфікації х.ч. та ч.д. а. Хлорид кальцію зневоднювали за методикою, наведеною в роботі [10]. Хлорид калію переплавили при 1073 K, хлорид літію попередньо су-

шили в порцеляновій чашці при 623 К, потім переплавляли в корундових тиглях в атмосфері аргону при 973 К. Оксиди кальцію, цирконію сушили при 523 К до постійної маси, потім прожарювали при температурі 1073 К.

Розчинність оксиду кальцію досліджували в попередньо переплавлених евтектичних сумішах наступного складу, % мол.: CaCl₂(42.0)—LiCl(58.0) ($T_{пл} = 753$ К); CaCl₂(25.7)—KCl(74.3) ($T_{пл} = 867$ К) [11]. Розчинність діоксиду цирконію вивчали в розплавах складу (CaCl₂—MCl)_{евт} + CaO(5.0) (M — Li, K).

Рентгенофазовий аналіз насичених оксидами розплавів виконували методом порошоків на дифрактометрі ДРОН-ЗУМ з CuK_α-випромінюванням і з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм. Температуру печі контролювали за допомогою платина-платинородієвої термопари.

Температури ліквідусу досліджених ділянок політермічних розрізів потрійних систем {CaCl₂(42.0)—LiCl(58.0)}—CaO і {CaCl₂(25.7)—KCl(74.3)}—CaO наведені в табл. 1.

Т а б л и ц я 1

Склад і температури кристалізації досліджених ділянок політермічних розрізів

T, К	Вміст CaO		T, К	Вміст CaO	
	% мас.	% мол.		% мас.	% мол.
	CaCl ₂ (42.0)—LiCl(58.0)		CaCl ₂ (25.7)—KCl(74.3)		
768	1.0	2.6	903	0.5	1.6
773	5.0	13.3	933	1.0	3.3
783	11.0	29.4	963	1.5	5.0
			1023	2.0	5.3

Порівняльний аналіз отриманих результатів з діаграмами стану систем [11], які містять оксид і хлорид кальцію, свідчить про те, що рівноважний вміст оксиду кальцію в дослідженій області концентрацій політермічного розрізу потрійної системи CaO—CaCl₂—LiCl значно вищий, ніж у бінарній системі складу CaO—CaCl₂ (6.5 % мол. при температурі 1023 К [4]), потрійний CaO—CaCl₂—NaCl (8.2 % мол. при 774 К [5]) і в розплаві CaCl₂—KCl, причому при більш низьких температурах. Це дає підставу вважати, що розплави потрійної системи CaO—CaCl₂—LiCl можуть бути використані в описаному ви-

ще процесі прямого відновлення оксидів тугоплавких металів. Взаємодія оксиду кальцію з розплавом CaCl₂—LiCl, на відміну від CaCl₂—KCl, супроводжується утворенням оксихлориду кальцію, що відповідає складу Ca(OCl)₂. Така особливість поведінки літєвих розплавів сприяє утворенню гомогенних систем з високим вмістом кисневих сполук кальцію.

У порівнянні з оксидом кальцію діоксид цирконію значно гірше розчиняється в досліджених розплавах. Таку відмінність поведінки оксидів кальцію та цирконію можна пояснити особливостями природи хімічного зв'язку та взаємодії між іонами як в молекулі розчиненого оксиду, так і в розплаві-розчиннику.

З позицій загальної концепції кислот і основ М.Усановича [12] катіони металів Mⁿ⁺, що входять до складу оксиду чи хлориду, є свого роду кислотами по відношенню до аніонів. В якості кількісної оцінки кислотно-основної взаємодії між іонами запропоновано [13] використовувати кислотну силу катіона (Z):

$$Z = p - 7.7\chi + 8,$$

де $p = z/r^2$ — поляризуюча сила катіона (z — заряд, r — радіус катіона); χ — електронегативність.

Даний параметр враховує як іонну, так і ковалентну складову зв'язку між катіоном та аніоном. Негативні значення параметра Z вказують переважно на ковалентний зв'язок між іонами. Нижче наведені кислотні сили досліджених катіонів, що входять як до складу оксидів, так і розплавів-розчинників. Для оцінки кислотної сили катіонів (Z) застосовували іонні радіуси по Р.Шеннону [14] та значення електронегативностей за Л.Полінгом [15]:

Катіон	Zr ⁴⁺	Ca ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Z	5.48	2.30	2.18	1.80	2.22
Розплав-розчинник	Li ⁺ + Ca ²⁺		Na ⁺ + Ca ²⁺	K ⁺ + Ca ²⁺	
Z	2.24		2.04	2.40	

Оскільки розплав-розчинник складався з декількох сполук, їх кислотну силу оцінювали за правилом адитивності:

$$Z_{\text{еф}} = \sum_{i=1}^n n_i Z_i,$$

де n_i — мольна частка катіона в суміші; Z_i — кислотна сила катіона.

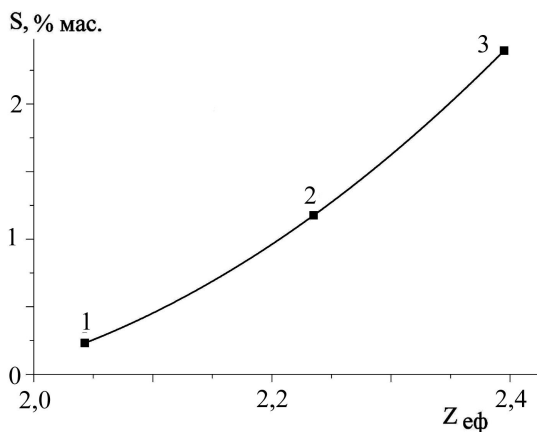


Рис. 1. Залежність розчинності діоксиду цирконію при 1000 К від кислотної сили розплаву-розчинника: 1 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--NaCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$; 2 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--LiCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$; 3 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--KCl}\}_{\text{евт}}(95.0 \text{ \% мол.})$.

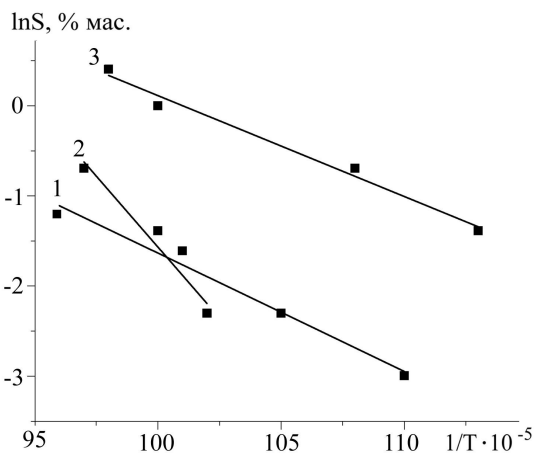


Рис. 2. Політерми розчинності ZrO_2 у розплавах різного складу: 1 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--NaCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$; 2 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--KCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$; 3 — $\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--LiCl}\}_{\text{евт}}(95.0 \text{ \% мол.})$.

З наведених даних випливає, що найбільшу кислотну силу має Zr^{4+} , він більш міцно зв'язаний з іоном кисню. Можна припустити, що розчинність у розплавах діоксиду цирконію буде тим вища, чим більше значення кислотної сили катіонів, які здатні конкурувати за право взаємодії з аніонами кисню.

Аналіз отриманих результатів показав (рис. 1), що при досить високих температурах розчинність ZrO_2 (моноклінної модифікації) тим вища, чим більша кислотна сила розплаву-розчинника. Хлориди або оксихлориди цирконію в

Т а б л и ц я 2

Значення коефіцієнтів * температурних залежностей розчинності ZrO_2 в оксидно-хлоридних розплавах різного катіонного складу

Розплав-розчинник, % мол.	<i>a</i>	<i>b</i>
$\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--LiCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$	11.30	-11189.44
$\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--NaCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$	11.50	-13134.90
$\text{CaO}(5.0)\text{--}\{\text{CaCl}_2\text{--KCl}\}_{\text{евт}}(95.0)$	29.90	-31463.16

* Коефіцієнти рівняння $\ln S = a - b/T$.

зразках розплавів-розчинників після насичення діоксидом цирконію не виявлені. Це дозволяє припустити, що діоксид цирконію розчиняється за фізичним механізмом, шляхом впровадження молекул ZrO_2 у вільний об'єм розплаву-розчинника [16]. Залежність розчинності діоксиду цирконію від температури в розплавах-розчинниках різного складу задовільно апроксимується лінійним рівнянням $\ln S = a - b/T$ (рис. 2). Значення коефіцієнтів *a* і *b* приведені в табл. 2.

Отримані залежності можуть бути використані для контролю за вмістом діоксиду цирконію в розплавленому електроліті при електролітичному вилученні цирконію.

ВИСНОВКИ. Рівноважний вміст оксиду кальцію в розплавах потрійної системи $\text{CaO--CaCl}_2\text{--LiCl}$ набагато вищий, ніж у розплавах аналогічних систем з хлоридами натрію або калію, що дозволяє їх рекомендувати для використання в процесі прямого електролітичного відновлення діоксиду цирконію.

Діоксид цирконію в розплавах потрійних систем $\text{CaO--CaCl}_2\text{--MCl}$ ($M = \text{Li, Na, K}$) розчиняється переважно за фізичним механізмом, причому його розчинність зростає зі збільшенням кислотної сили розплаву-розчинника.

РЕЗЮМЕ. Методами термічного і рентгенофазового аналізу досліджено поведінку оксиду кальція в евтектичних розплавах складу $\text{CaCl}_2\text{--MCl}$ і діоксиду цирконія в політермічних розплавах трійних систем $\text{CaO--CaCl}_2\text{--MCl}$ ($M = \text{Li, Na, K}$). Показано, що рівноважне вміст оксиду кальція в розплавах системи $\text{CaO--CaCl}_2\text{--LiCl}$ набагато вище, ніж в аналогічних розплавах складу $\text{CaO--CaCl}_2\text{--MCl}$ ($M = \text{Na, K}$). Установлено, що розчинність

диоксида циркония в исследованных расплавах возрастает с увеличением кислотной силы соответствующего расплава.

SUMMARY. The behaviour of calcium oxide in eutectics of $\text{CaCl}_2\text{—MCl}$ and zirconium dioxide in polythermal sections of the ternary systems $\text{CaO—CaCl}_2\text{—MCl}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) has been investigated using methods of thermal and X-Ray analysis. It has been shown that equilibrium content of calcium oxide in the melt $\text{CaO—CaCl}_2\text{—LiCl}$ is much higher than similar melt composition $\text{CaO—CaCl}_2\text{—MCl}$ ($\text{M} = \text{Na, K}$). It has been established that the solubility of zirconium dioxide in the test melts rises with increasing acidity of the appropriate melt.

ЛИТЕРАТУРА

1. *UK Pat. WO 9964638, PCT/GB 99/01781*. -Publ. 05.06.1998.
2. *Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W.* // *Nature*. -2000. -**407**. -P.361—364.
3. *Schwandt C., Doughty G.R., Fray D.J.* // *Key Eng. Materials*. -2010. -**436**. -P. 13—25.
4. *Wenz D.A., Johnson I., Wolson R.D.* // *J. Chem.*

- Eng. Data*. -1969. -**14**, № 2. -P. 250—252.
5. *Freidina E.B., Fray D.J.* // *Thermochim. Acta*. -2000. -**354**. -P. 59—62.
6. *Волкович А.В., Ермаков Д.С., Журавлев В.И.* // *Расплавы*. -1998. -№ 5. -С. 82—87.
7. *Волкович А.В., Журавлев В.И., Ермаков Д.С., Магурина М.В.* // Там же. -1999. -№ 3. -С. 56—61.
8. *Ермаков Д.С., Журавлев В.И., Волкович А.В.* // Там же. -2000. -№ 2. -С. 35—40.
9. *Пищичный Р.Н., Омельчук А.А.* // *Журн. неорганической химии*. -2012. -**57**, № 1. -С. 123—127.
10. *Родякин В.В.* Кальций, его соединения и сплавы. -М.: Металлургия, 1967.
11. *Посьтайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Двойные системы с общим анионом. Справочник. -М.: Металлургия, 1977.
12. *Усанович М.* // *Журн. неорганической химии*. -1939. -**9**, № 2. -С. 180—192.
13. *Zhang Y.* // *Inorg. Chem.* -1982. -**21**. -P. 3889.
14. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr.* -1976. -**32**. -P. 751.
15. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. -М.: Диалог—МГУ, 2000.
16. *Укиев Е.А.* // *Физическая химия расплавленных солей и шлаков*. -Л.: Химия, 1968. -С. 29.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 03.10.2014