

УДК 544.421.032.4+544.361.5-143:543.554

В.Л. ЧЕРГИНЕЦ, В.А. НАУМЕНКО, Т.В. ПОНОМАРЕНКО, Т.П. РЕБРОВА

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КАРБОХЛОРИРОВАНИЯ РАСПЛАВА ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ KCl-NaCl

Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины, г. Харьков

В интервале температур 953–1023 К изучен процесс очистки расплава эквимольной смеси KCl–NaCl от кислородсодержащих примесей (O^{2-}) продуктами пиролиза CCl_4 (карбохлорирование). Скорость процесса определяли потенциометрическим методом с использованием кислородного электрода Pt (O_2) ZrO₂ (Y₂O₃). Процесс очистки характеризуется II порядком по отношению к O^{2-} . Температурная зависимость константы скорости описывается уравнением: $\ln k = 46 (\pm 4) - 28 (\pm 4) \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$. Значение энергии активации равно 233 ± 33 кДж·моль⁻¹. Предел очистки расплава составляет 10^{-9} моль·кг⁻¹ в расчете на O^{2-} .

Введение

Расплавы на основе галогенидов щелочных металлов наиболее часто используются для выращивания оптических монокристаллов, электрохимического получения наиболее активных металлов и неметаллов и т.д. Качество получаемых материалов в значительной степени зависит от концентрации в расплаве кислородсодержащих примесей (КСП). Повышенное содержание КСП приводит к появлению дополнительных полос поглощения в ИК-области в оптических монокристаллах, возрастанию растворимости щелочных металлов в расплавах, что снижает выход продукта при электролизе. Поэтому исследование процессов удаления КСП из расплавов имеет важное практическое значение.

Одним из наиболее простых способов очистки хлоридных расплавов от КСП является обработка расплава продуктами пиролиза тетрахлорметана CCl_4 в аргоне. Однако исследований, связанных с определением кинетических параметров этого процесса, в литературе нет. Чаще всего исследователи приводят данные по концентрациям конкретных примесей (сульфаты, карбонаты и т.д.) в затвердевших слитках после длительной обработки расплава при одной выбранной авторами температуре [1,2].

Целью работы является исследование кинетики карбохлорирования расплава эквимольной смеси хлоридов калия и натрия продуктами пиролиза CCl_4 в интервале температур 953–1023 К, что позволяет оценить значение энергии активации этого процесса.

Экспериментальная часть

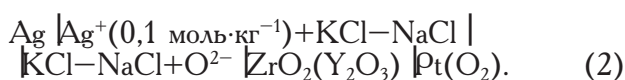
Для приготовления расплава использовали хлориды калия, натрия и аммония «хч». Последний использовался для очистки расплава перед градуировкой. Градуировку потенциометрической ячейки проводили добавками КОН «ч.д.а.», количественно диссоциирующего в расплавах по уравнению:



Для получения данных в области очень низких молярностей оксид-ионов предварительно готовили 5%-ный раствор КОН в исследуемом расплаве.

Тетрахлорметан «ч» перед использованием выдерживали над оксидом фосфора (V) в течение недели. Аргон «о.с.», используемый для создания инертной атмосферы и в качестве газа-носителя при карбохлорировании, очищали от влаги пропусканием через колонку с P_2O_5 .

Исследования проводили в электрохимической ячейке, которая представляла собой алундовый стакан, закрытый сверху крышкой из шамота. В ячейку помещали алундовый тигель меньшего диаметра, содержащий 50 г смеси хлоридов калия и натрия. В крышке были сделаны отверстия для кислородного электрода, электрода сравнения, трубки для подачи аргона и трубки для ввода добавок. Схема потенциометрической ячейки выглядит так:



Предварительно цепь (2) градуировали по известным добавкам O^{2-} . Для этого в расплав добавляли вначале 5%-ный раствор КОН до величины суммарной навески $\sim 0,1$ г, что соответствовало молярности оксид-ионов $m_{\text{O}^{2-}} = 10^{-3}$ моль·кг⁻¹ или $\rho\text{O} = -\lg m_{\text{O}^{2-}} = 3$. После этого градуировку продолжали безводным КОН до значений $\rho\text{O} = 1,5 - 2$.

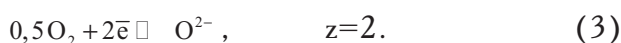
После каждой добавки измеряли равновесное значение ЭДС. Измерения проводили методом Поггендорфа с использованием потенциометра Р-309. Значение ЭДС считали равновесным, если его колебания в течение 10 мин не превышали 0,001 В и при этом направленное смещение ЭДС (дрейф) отсутствовало.

Для исследования кинетики процесса очистки в расплав подавали аргон, насыщенный парами CCl_4 , скорость пропускания составляла 150 мл·мин⁻¹, что обеспечивало постоянную концентрацию CCl_4 и продуктов его в пиролиза в атмосфере над расплавом и в расплаве. Измерения ЭДС в течение первых 5 мин проводили сначала через каждые 30 с, а затем с интервалом 1, 2 и 5 мин.

Результаты и их обсуждение

Градуировочная зависимость ЭДС от ρO в расплаве KCl–NaCl при 953 К приведена на рис. 1. Она типична для электрода $\text{Pt}(\text{O}_2)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ и состоит из двух линейных участков с угловыми коэффициентами, близкими к $2,3\text{RT}/F$ и $1,15\text{RT}/F$, что отвечает числу электронов в уравнении Нернста 1 и 2, соответственно [3]. Излом зависимости находится в пределах $\rho\text{O} = 3,0 - 3,5$.

При низких концентрациях оснований (рис. 1, участок 1) на электроде протекает теоретический процесс восстановления газообразного кислорода:



Участок 2 на рис. 1 обусловлен «пероксидной» функцией газовых кислородных электродов вследствие образования ионов O_2^{2-} в концентрированных растворах доноров O^{2-} в присутствии га-

зообразного кислорода. В этом случае потенциалоопределяющий процесс на электроде описывается следующим уравнением

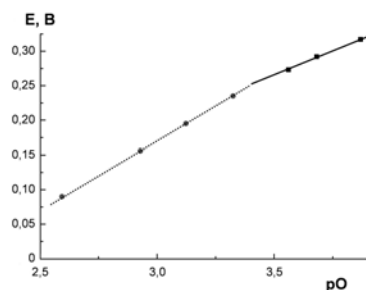
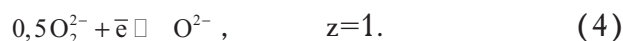


Рис. 1. Зависимость ЭДС (E, В) цепи (2) от $\rho\text{O}(-\lg m_{\text{O}^{2-}})$ в расплаве эквимольной смеси KCl–NaCl при 953 К

Поскольку в данной работе речь пойдет об определении очень низких молярностей оксид-ионов (высоких значениях ρO), для расчетов использовали данные, соответствующие участку 1. Результаты градуировки получали в виде:

$$E = E_0 + \theta \cdot \rho\text{O}, \quad (5)$$

где E и E_0 – ЭДС и стандартная ЭДС цепи (2), θ – угловой коэффициент. Результаты градуировки сведены в таблице.

Коэффициенты градуировочных зависимостей (5) цепи (2) при различных температурах (для всех зависимостей коэффициенты корреляции $r_{xy} > 0,995$)

T, K	E_0 , В	θ , В
953	$-0,232 \pm 0,024$	$0,142 \pm 0,006$
973	$-0,320 \pm 0,009$	$0,160 \pm 0,003$
1000	$-0,202 \pm 0,006$	$0,142 \pm 0,002$
1023	$-0,236 \pm 0,001$	$0,145 \pm 0,001$

Процесс карбохлорирования состоит в действии тетрахлорметана на кислородсодержащие примеси в хлоридных расплавах и описывается следующей принципиальной схемой:



Типичные зависимости ρO от времени в процессе карбогалогенирования для всех температур, при которых проводились исследования, приведены на рис. 2.

Можно видеть, что процесс карбогалогенирования протекает достаточно быстро и позволяет в течение 30 мин снизить концентрацию кислородсодержащих примесей примерно до 10^{-9} моль·кг⁻¹ в расчете на равновесную молярность оксид-ионов O^{2-} . Однако остаточная суммарная концентрация КСП значительно больше вследствие наличия в расплаве таких слабых осно-

ваний, как сульфаты, фосфаты и т.п., которые неполностью диссоциируют с образованием O^{2-} .

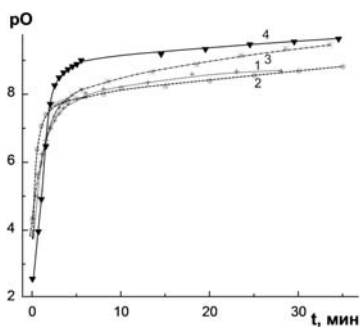


Рис. 2. Зависимость ρ_O расплава $KCl-NaCl$ в процессе карбогалогенирования от времени при температурах: 1 – 953 К; 2 – 973 К; 3 – 1000 К; 4 – 1023 К

Определение порядка реакции карбогалогенирования проводили интегральным (графическим) методом, строя зависимости $\ln(m_{O^{2-}}^0/m_{O^{2-}})$ и $1/m_{O^{2-}}$ от времени. На рис. представлены соответствующие зависимости, полученные при температуре 953 К.

Из данных этого рисунка видно, что процесс карбогалогенирования расплава $KCl-NaCl$ не может быть однозначно описан с помощью уравнения I или II порядка.

На начальном участке (до 5 мин) скорость суммарного процесса ограничивается стадией насыщения расплава тетрахлорметаном и продуктами его пиролиза. Подобные процессы, как правило, описываются кинетическим уравнением первого порядка. Скорость подачи в расплав галогенирующего агента составляет примерно 10^{-3} моль/мин. Вначале количество оксид-ионов в 50 г расплава равно $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль. Очевидно, что в этих условиях скорость процесса галогенирования определяется скоростью растворения CCl_4 и продуктов его пиролиза в расплаве, вследствие чего на начальном участке зависимость $\ln(m_{O^{2-}}^0/m_{O^{2-}})$ линейна.

При дальнейшей обработке (около 10 мин и более) молярность оксид-ионов снижается до 10^{-8} моль·кг $^{-1}$ или $5 \cdot 10^{-10}$ моль на 50 г расплава. Если записать кинетическое уравнение для процесса карбогалогенирования:

$$-\frac{dm_{O^{2-}}}{dt} = k \cdot m_{CCl_4} \cdot m_{O^{2-}}^n \quad (7)$$

то при условии $m_{CCl_4} \square m_{O^{2-}}$ можно определить порядок процесса по оксид-ионам. Очевидно, что это условие должно соблюдаться при обработке в течение длительного времени. Таким образом, из рис. 3 можно сделать вывод, что порядок процесса карбогалогенирования расплава $KCl-NaCl$ при 953 К равен двум. То же самое относится и к

другим температурам, зависимости $1/m_{O^{2-}}$ от времени для которых приведены на рис. 4.

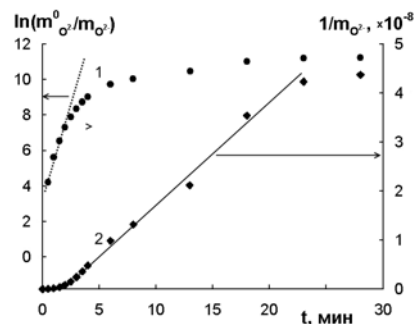


Рис. 3. Зависимости $\ln(m_{O^{2-}}^0/m_{O^{2-}})$ (1) и $1/m_{O^{2-}}$ (2) от времени в процессе карбогалогенирования расплава $KCl-NaCl$ при 953 К

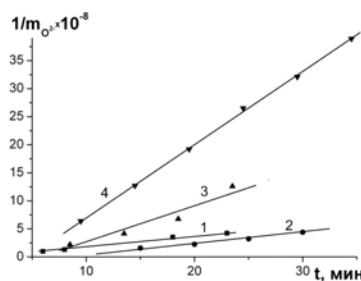


Рис. 4. Зависимость $1/m_{O^{2-}}$ от времени в процессе карбогалогенирования расплава $KCl-NaCl$ при различных температурах: 1 – 953 К; 2 – 973 К; 3 – 1000 К; 4 – 1023 К

Можно видеть, что они практически линейны, коэффициенты корреляции превышают критические значения для $R=0,95$. Значения констант скорости процесса карбогалогенирования в л·моль $^{-1}$ ·мин $^{-1}$, соответствующие угловым коэффициентам зависимостей $1/m_{O^{2-}} = f(t)$, таковы: $(1,90 \pm 0,2) \cdot 10^7$ при 973 К, $(2,41 \pm 0,2) \cdot 10^7$ при 973 К, $(6,75 \pm 1,2) \cdot 10^7$ при 1000 К и $(1,30 \pm 0,02) \cdot 10^8$ при 1023 К. Порядок реакции карбогалогенирования по оксид-ионам совпадает с соответствующим стехиометрическим порядком из уравнения (6).

Зависимость логарифма константы скорости ($\ln k$) процесса карбогалогенирования от обратной температуры приведена на рис. 5.

Она аппроксимируется следующим уравнением:

$$\ln k = (46 \pm 4) - (28 \pm 4) \cdot 10^3 \cdot T^{-1}, \quad r_{xy} = 0,98, \quad (8)$$

из которого можно оценить значение энергии активации процесса карбогалогенирования как 233 ± 33 кДж·моль $^{-1}$.

Выводы

Процесс очистки расплава эквимольной смеси $KCl-NaCl$ от кислородсодержащих примесей про-

дуктами пиролиза CCl_4 характеризуется II порядком по отношению к оксид-ионам.

Предел очистки расплава ограничивается равновесной моляльностью O^{2-} около 10^{-9} моль·кг⁻¹.

Температурная зависимость константы скорости позволяет оценить значение энергии активации как 233 ± 33 кДж·моль⁻¹.

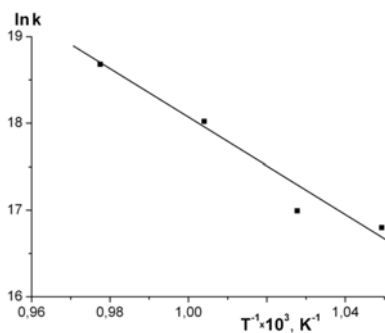


Рис. 5. Зависимость $\ln(k)$ процесса карбогалогенирования от обратной температуры

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютюнникова Т.В., Смирнова О.М., Кисломед А.Н. Очистка хлористого калия от кислородсодержащих примесей продуктами пиролиза четыреххлористого углерода // Получение и исследование монокристаллов. — Харьков: ВНИИ монокристаллов. — 1978. — № 1. — С.121-122.

2. Рыбкин Ю.Ф., Демирская О.В. Очистка хлоридов щелочных металлов и метод контроля ее с помощью электролитической ячейки с твердым электролитом // Монокристаллы и техника. — Харьков: ВНИИ монокристаллов. — 1974. — Вып. 1(10). — С.115-118.

3. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten salts. A consideration of potentiometric studies // Electrochim. Acta. — 1997. — Vol.42. — № 10. — P.1507-1514.

Поступила в редакцию 28.08.2012