

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 KCl–LiCl

Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины, г. Харьков

Потенциометрическим методом с использованием мембранного кислородного электрода изучен процесс очистки расплава KCl–LiCl (0,41:0,59) от кислородсодержащих примесей при температурах 953–1023 К. Процесс обработки расплава продуктами пиролиза  $CCl_4$  описывается уравнением II порядка по отношению к оксид-ионам. Температурная зависимость константы скорости описывается уравнением:  $\ln k = 31(\pm 2) - 21,3(\pm 2) \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$ . Значение энергии активации равно  $177 \pm 30$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Пределы очистки расплава от кислородсодержащих примесей в исследованном интервале температур изменяются от  $10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-6}$  моль·кг<sup>-1</sup> в расчете на  $O^{2-}$ .

### Введение

В настоящее время расплавы на основе галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) широко используются в качестве теплоносителей, сред для выращивания монокристаллов, электролитического выделения наиболее активных металлов, средой для исследования поверхности металлов и т.д. Эвтектический расплав KCl–LiCl (0,41:0,59) вследствие достаточно низкой температуры плавления – 633 К – является перспективным электролитом для литиевых высокотемпературных химических источников тока (ВХИТ). Для такого применения требуется глубокая очистка расплава от воды и кислородсодержащих примесей (КСП), наличие которых способствует повышению раство-

римости металлического лития, что существенно снижает эффективность работы такого ВХИТ. Обезвоживание расплава сравнительно легко осуществляется его нагревом в вакууме до температур порядка 900 К. Что же касается очистки хлоридных расплавов от КСП, то оно проводится путем карбохлорирования – барботированием через расплав паров  $CCl_4$ , в качестве газа-носителя используется аргон или азот. Такой способ удобнее, чем очистка хлороводородом, поскольку процесс:



в отличие от реакции



практически необратим, к тому же нежелательным продуктом реакции (2) является вода.

Скорости процесса карбохлорирования в расплавах с различным катионным составом отличаются вследствие различной степени связывания оксид-ионов ( $\text{O}^{2-}$ ) в комплексы:



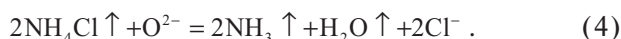
где  $\text{M}^+$  – катион щелочного металла, входящий в состав основы галогенидного расплава. Из общих соображений можно сказать, что процессы (1) и (2) будут протекать быстрее в расплавах на основе ГЩМ, содержащих ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и значительно медленнее в расплавах на основе хлорида лития.

В работе [1] нами было проведено политехническое исследование процесса карбохлорирования в расплаве KCl–NaCl (0,5:0,5). Цель данной работы – проведение аналогичного исследования в расплаве KCl–LiCl (0,41:0,59) с целью количественной оценки влияния катионного состава на скорость процесса карбохлорирования хлоридно-го расплава и полноту очистки его от КСП.

#### Экспериментальная часть

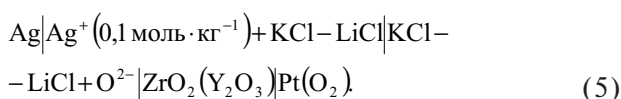
Для приготовления расплава использовали хлориды калия, лития и аммония «х.ч.».

Расплав KCl–LiCl (0,41:0,59) готовили смешиванием индивидуальных солей в массовом соотношении 0,55:0,45. Перед проведением эксперимента смесь плавил и добавляли хлорид аммония, для удаления КСП по реакции:



Тетрахлорметан «ч» перед использованием выдерживали над оксидом фосфора (V) в течение недели. Аргон «осч» очищали от влаги пропуская через колонку с  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

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. 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 (5) градуировали по известным добавкам  $\text{O}^{2-}$ . Для этого в расплав добавляли безводный KOH «ч.д.а.», количественно диссоциирующего в расплавах по уравнению:

Навеску KOH пересчитывали в моляльность оксид-ионов ( $m_{\text{O}^{2-}}$ ,  $2\text{KOH} \equiv \text{O}^{2-}$ ) и в рО ( $\text{pO} = -\lg m_{\text{O}^{2-}}$ ). Добавки KOH проводили до достижения значений  $\text{pOH} \gg 2$ .

После каждой добавки измеряли равновесное значение ЭДС. Измерения проводили методом Потендорфа 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  $\text{CCl}_4$ , скорость пропускания составляла  $150 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ , что обеспечивало постоянную концентрацию  $\text{CCl}_4$  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

Градуировочные зависимости ЭДС – рО в расплаве KCl–LiCl при всех температурах имеют 1 линейный участок в отличие от аналогичных зависимостей в расплаве KCl–NaCl, которые являются двухсекционными. Дело в том, что по данным [2] излом градуировочной зависимости в расплаве должен наблюдаться при  $\text{pO} < 2$ , а такие значения при градуировке не достигались. Так как в данной работе изучались растворы с очень низкими моляльностями оксид-ионов (высокими значениями рО), полученных градуировочных данных было достаточно. Зависимости получали в виде:

$$E = E_0 + \theta \cdot \text{pO}, \quad (7)$$

где  $E$  и  $E_0$  – ЭДС и стандартная ЭДС цепи (5),  $\theta$  – угловой коэффициент. Результаты градуировки при различных температурах сведены в таблице.

**Коэффициенты градуировочных зависимостей для цепи (5) в расплаве эвтектической смеси KCl–LiCl при различных температурах (для всех зависимостей коэффициенты корреляции  $r_{xy} > 0,98$ )**

T, K	$E_0$ , В	$\theta$ , В
923	$-0,077 \pm 0,015$	$0,146 \pm 0,006$
973	$0,038 \pm 0,008$	$0,150 \pm 0,003$
1000	$0,017 \pm 0,026$	$0,167 \pm 0,011$
1023	$-0,013 \pm 0,019$	$0,191 \pm 0,008$

Типичные зависимости рО от времени в процессе карбогалогенирования для всех температур, при которых проводились исследования, приведены на рис. 1.

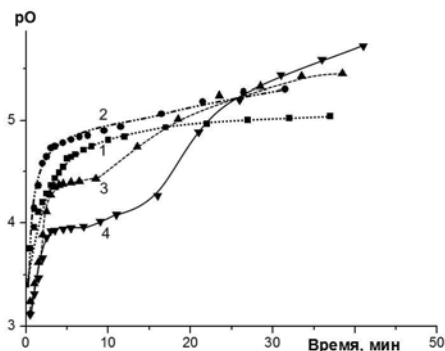


Рис. 1. Зависимость  $pO$  расплава  $KCl-LiCl$  в процессе карбогалогенирования от времени при температурах, К: 1 – 923; 2 – 973; 3 – 1000; 4 – 1023

Из приведенных данных можно видеть, что процесс карбогалогенирования протекает достаточно быстро и позволяет в течение 30 мин снизить концентрацию кислородсодержащих примесей примерно до  $10^{-5}-2 \cdot 10^{-6}$  моль·кг $^{-1}$  в расчете на равновесную моляльность оксид-ионов  $O^{2-}$ . При повышении температуры степень очистки расплава от КСП повышается. Следует отметить, однако, что остаточная суммарная концентрация КСП значительно больше равновесной вследствие наличия в расплаве таких слабых оснований, как сульфаты, фосфаты и т.п., которые неполностью диссоциируют с образованием  $O^{2-}$ . Сравнивая равновесные концентрации оксид-ионов после очистки в расплаве  $KCl-LiCl$  с таковыми для расплава  $KCl-NaCl$  [1] можно сказать, что в первом расплаве концентрация КСП после очистки на 3,5–4,0 порядка выше вследствие более сильных кислотных свойств катионов  $Li^+$  по сравнению с кислотностью  $Na^+$ . В работе [3,4] были произведены оценки кислотных свойств различных хлоридных расплавов на основе  $LiCl$ . Показано, что значения индекса оксоосновности  $pI_L$  (аналог функции Гаммета для расплавов) для этих расплавов по отношению к расплаву  $KCl-NaCl$  равны 3,5–3,8, то есть кислотность литийсодержащих хлоридных расплавов на 3,5–4,0 порядка выше, чем у натрийсодержащих. В работе [5] было сделано предположение, что пределы очистки расплавов с различной кислотностью зависят от их индексов оксоосновности. Результат, полученный в данной работе, подтверждает это предположение.

В отличие от аналогичных результатов [1] зависимости, полученные для температур 1000 и 1023 К, имеют существенные отклонения от типичных кинетических кривых (рис. 1, кривые 3 и 4). Подобные зависимости могут быть объяснены одновременным протеканием двух процессов – растворением газов, образующихся при пиролизе  $CCl_4$  в расплаве  $KCl-LiCl$  и процессом (1). При относительно низких температурах на начальном

участке (до 3 мин) лимитирующей стадией является насыщение 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.

Учитывая, что оксид-ионы связываются в расплаве  $KCl-LiCl$  главным образом катионами  $Li^+$ , процесс (1) сильно замедляется по сравнению с расплавом  $KCl-NaCl$ , и в расплаве фактически идет процесс титрования оксид-ионов хлорирующей газовой смесью, что особенно заметно при 1000 и 1023 К (рис. 1, кривые 3 и 4). Подобное поведение расплавленных систем наблюдалось, например, в работах [6,7].

Количественное оттитровывание основных примесей достигается при временах пропускания газовой смеси 10–15 мин, при этом моляльность оксид-ионов уменьшается ниже  $10^{-5}$  моль·кг $^{-1}$  ( $5 \cdot 10^{-7}$  моль на 50 г обрабатываемого расплава) и становится справедливым следующее условие:  $m_{CCl_4} \gg m_{O^{2-}}$ , что позволяет принять допущение о постоянстве  $m_{CCl_4}$  после 15 мин пропускания хлорирующей смеси. При этом условии можно определить порядок процесса карбохлорирования по оксид-ионам:

$$-\frac{dm_{O^{2-}}}{dt} = k \cdot m_{CCl_4} \cdot m_{O^{2-}}^n = k' \cdot m_{O^{2-}}^n \quad (8)$$

Очевидно, что условие  $m_{CCl_4} \gg m_{O^{2-}}$  должно соблюдаться при обработке хлоридного расплава в течение длительного времени.

Определение порядка реакции карбогалогенирования расплава  $KCl-LiCl$  проводили интегральным (графическим) методом, строя зависимости  $\ln(m_{O^{2-}}^0 / m_{O^{2-}})$  и  $1/m_{O^{2-}}$  от времени (рис. 2).

Из данных этого рисунка видно, что процесс карбогалогенирования расплава  $KCl-LiCl$  не может быть однозначно описан с помощью уравнения I или II порядка. Начальные участки зависимостей (время обработки до 5 мин) являются линейными в координатах  $\ln(m_{O^{2-}}^0 / m_{O^{2-}}) - t$ . Это свидетельствует в пользу того, что в начале обработки лимитирующей стадией является процесс растворения продуктов пиролиза тетрахлорметана в расплаве.

Зависимости, полученные после 15 минутного пропускания хлорирующего агента, являются линейными в координатах  $1/m_{O^{2-}} - t$  (коэффициенты корреляции превышают критические значения для  $P=0,95$ ), что позволяет отнести реакцию карбохлорирования расплава  $KCl-LiCl$  к процессам второго порядка по оксид-ионам.

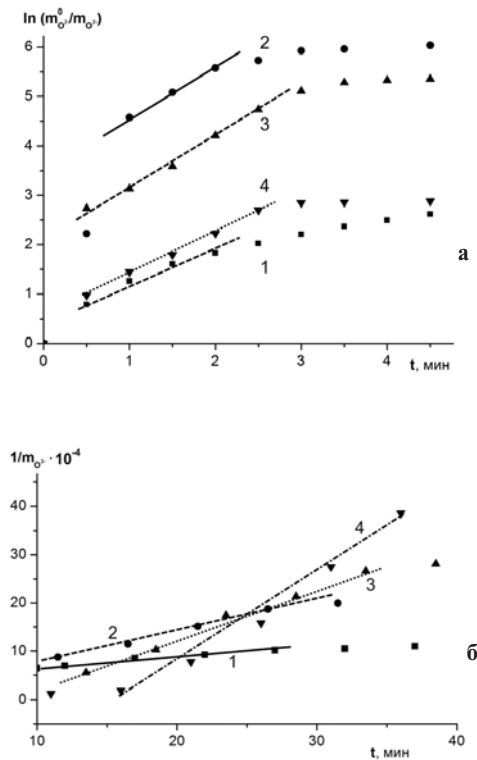


Рис. 2. Зависимости  $\ln(m_{O_2^-}^0/m_{O_2^-})$  (а) и  $1/m_{O_2^-}$  (б) от времени в процессе карбогалогенирования расплава KCl–LiCl при температурах, К: 1 – 923; 2 – 973; 3 – 1000; 4 – 1023

Значения констант скорости процесса карбогалогенирования расплава KCl–LiCl в л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>, соответствующие угловым коэффициентам зависимостей  $1/m_{O_2^-} = f(t)$ , таковы:  $(2,19 \pm 0,2) \cdot 10^3$  при 923 К,  $(6,76 \pm 0,9) \cdot 10^3$  при 973 К,  $(9,95 \pm 1,5) \cdot 10^3$  при 1000 К и  $(2,23 \pm 0,3) \cdot 10^4$  при 1023 К. Порядок реакции карбогалогенирования по оксид-ионам совпадает с соответствующим стехиометрическим порядком из уравнения (1). Сравнивая эти значения констант скорости с соответствующими величинами из работы [1], можно сделать вывод о том, что константы скорости процесса карбохлорирования в расплаве KCl–LiCl при всех температурах примерно на 4 порядка ниже, чем в расплаве KCl–NaCl.

Зависимость логарифма константы скорости ( $\ln k$ ) процесса карбогалогенирования от обратной температуры приведена на рис. 3.

Она аппроксимируется следующим уравнением:

$$\ln k = (31 \pm 2) - (21,3 \pm 2) \cdot 10^3 \cdot T^{-1}, r_{xy} = 0,983, \quad (9)$$

из которого можно оценить значение энергии активации процесса карбогалогенирования расплава KCl–LiCl как  $177 \pm 30$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

#### Выводы

Процесс очистки расплава эквимольной смеси KCl–LiCl от кислородсодержащих приме-

сей продуктами пиролиза  $CCl_4$  характеризуется II порядком по отношению к оксид-ионам.

Предел очистки расплава ограничивается равновесной моляльностью  $O^{2-}$  около  $2 \cdot 10^{-6}$  моль·кг<sup>-1</sup>.

Температурная зависимость константы скорости позволяет оценить значение энергии активации как  $177 \pm 30$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

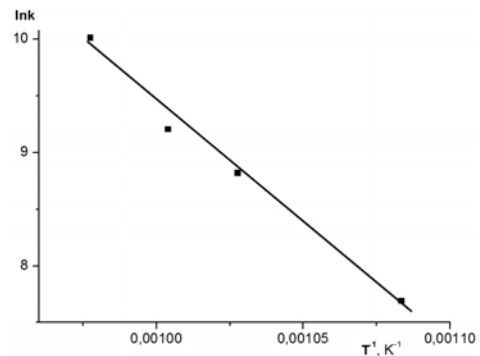


Рис. 3. Зависимость  $\ln k$  процесса карбогалогенирования расплава KCl–LiCl от обратной температуры

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Политермическое* исследование процесса очистки расплава KCl–NaCl от кислородсодержащих примесей методом карбохлорирования / В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.В. Пономаренко, Т.П. Реброва // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 5. – С.154–157.
2. *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.
3. *Cherginets V.L., Rebrova T.P.* Studies of the relative acidities of some chloride melts // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol.46. – № 1. – P.25–30.
4. *Oxoacidic* properties of melts of CsCl–LiCl–YCl<sub>3</sub> system and features of their purification from oxide ion traces / Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Kisil E.P., Filippovich L.I. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2011. – Vol.56. – № 10. – P.3897–3901.
5. Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Пономаренко Т.В. Особенности очистки хлоридных расплавов различными хлорирующими агентами // *Вісник ХНУ. Сер. Хімія.* – 2012. – № 1026. – Вип.21(44). – С.313–318.
6. *Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium–oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides* / Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, R. Pardo, A.M. Martinez // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – Vol.522. – № 2. – P.124–140.
7. *Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl–KCl mixture at 450°C and in the equimolar CaCl<sub>2</sub>–NaCl melt at 550°C* / Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado E., Martinez A.M., Arocas P.D. // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – Vol.545. – P.141–157.

Поступила в редакцию 12.01.2013