

УДК 543.362.2-143

ОСОБЕННОСТИ ОЧИСТКИ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ РАЗЛИЧНЫМИ ХЛОРИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ

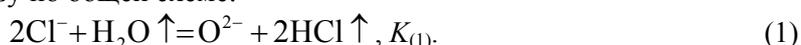
В. Л. Чергинец¹, Т. П. Реброва², Т. В. Пономаренко²

На основании экспериментальных данных по оксокислотности (Ω), константам гидролиза и окислительно-восстановительных потенциалам Cl_2 и O_2 в хлоридных расплавах проведена оценка эффективности очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей различными хлорирующими агентами при 1000 К. Показано, что кислотно-основной метод (действие HCl) позволяет достигнуть значений $\Omega_{\text{lim}}=8$. Для окислительно-восстановительного метода очистки (прямое хлорирование) $\Omega_{\text{lim}}=9.5$. Наиболее эффективным является процесс карбохлорирования ($\Omega_{\text{lim}}=19.3$).

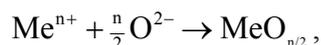
Ключевые слова: хлоридные расплавы, хлороводород, хлор, карбохлорирование, общая основность.

Расплавы на основе ионных хлоридов широко используются в современной науке, технике, промышленности. В частности, они являются единственно возможными электролитами для получения наиболее активных металлов, соединений, неустойчивых в водных растворах (например, содержащих субионы). Из хлоридных расплавов производится выращивание востребованных монокристаллических материалов.

Большое разнообразие используемых систем обуславливает их различную химическую устойчивость, чувствительность к действию агрессивных компонентов атмосферы. Так, шихта, содержащая хлориды лития, щелочноземельных или редкоземельных металлов, является гигроскопичной, поэтому перед плавлением ее высушивают. При этом хлориды в той или иной степени подвергаются пирогидролиту по общей схеме:



Степень протекания процесса (1) и состав конечных кислородсодержащих продуктов пирогидролита зависят от катионного состава шихты. Очевидно, что чем сильнее сдвинуто равновесие реакции (1) вправо, тем более подвержена шихта или расплав действию влаги, и тем труднее его очистить с помощью хлороводорода или иного хлорирующего агента. В присутствии кислотных катионов в расплаве оксид-ионы, образовавшиеся вследствие процесса (1), связываются в комплексы:



что способствует дальнейшему протеканию процесса (1) вправо. Очевидно, что усиление кислотности расплава делает его более склонным к гидролизу, и, следовательно, сложнее поддающимся очистке.

Считается, что более эффективным способом очистки расплавов на основе хлоридов щелочных металлов является карбохлорирование, т.е. действие пары «углерод+хлор» на очищаемый расплав:



Наиболее удобным практическим вариантом реализации карбохлорирования является барботирование через расплав паров CCl_4 в токе инертного газа-носителя (азот или аргон).

До настоящего времени выполнен ряд работ, дающих отрывочные сведения о константе равновесия реакции (1) в нескольких расплавах, все они рассмотрены в монографии [1]. Каких-либо попыток обобщить полученные результаты, чтобы они могли быть распространены на хлоридные расплавы с произвольной кислотностью, не предпринималось.

Цель настоящей работы – установление закономерностей протекания процессов пирогидролита и разработка метода оценки очищающей эффективности хлорирующих агентов кислотно-

¹ Харьковський національний університет ім. В. Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, 61022

² Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр. Леніна, 60, Харків, 61001

основного (HCl) и окислительно-восстановительного типа (Cl₂, C+Cl₂) в зависимости от кислотных свойств расплава.

Параметром, описывающим кислотные свойства произвольного расплава, является функция оксокислотности Ω (другое название – «общая основность»):

$$\Omega = -\lg \gamma_{O^{2-},L} - \lg a_{L,O^{2-}} = pI_L + pO_L, \quad (3)$$

где $-\lg \gamma_{O^{2-},L} - \lg a_{L,O^{2-}}$ – первичный эффект среды для оксид-иона и активность оксид-ионов в расплаве состава «L». На практике, учитывая то, что речь идет о системах «подобное в подобном», вместо термодинамических параметров используют их концентрационные аналоги – индекс оксоосновности расплава, pI_L , (аналог первичного эффекта среды [2]) и pO_L – отрицательный логарифм моляльности оксид-ионов в данном расплаве.

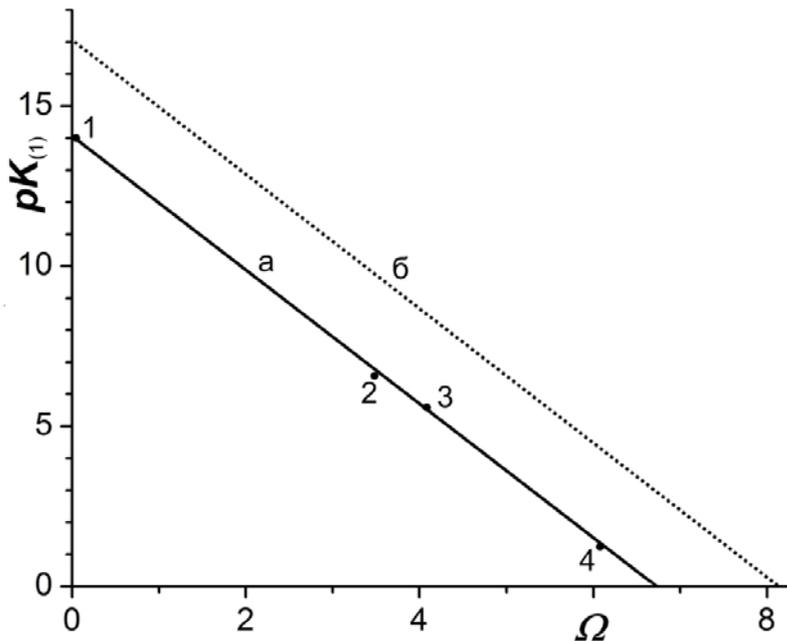


Рис. 1. Зависимость $pK_{(1)}$ от Ω для расплавов эвтектических смесей KCl-NaCl (1), KCl-LiCl (2), KCl-CaCl₂ (3), KCl-NaCl-CeCl₃ (4) при 1000 К: а) при $p_{H_2O} = p_{HCl} = 1$ атм., б) при $p_{HCl} = 1$ атм., $p_{H_2O} = 10^{-3}$ атм. Данные по Ω взяты из [1], данные по $pK_{(1)}$ – из [3].

На практике при очистке расплавов действием хлороводорода, получаемый газ-очиститель подвергают дополнительной осушке (пропусканием над серной кислотой или пятиокисью фосфора). Поэтому в реальных условиях парциальное давление воды значительно ниже и для оценок может быть принято равным 10^{-3} атм. В этом случае значение условной константы равновесия (1) в произвольном расплаве может быть оценено по формуле:

$$K'_{(1)} = K_{(1)} \cdot 10^3.$$

Зависимость $pK'_{(1)}$ от Ω приведена на рис.1, (линия «б»). Она пересекает ось абсцисс при значении $\Omega_{lim} = 8.1$, что на 1.4 ед. больше, чем при стандартном давлении воды, т.е. степень очистки сухим газом значительно выше.

Зависимость степени очистки хлоридных расплавов действием хлороводорода от их кислотности представлена на рис.2.

Стандартные методики очистки расплавов основаны на визуальном контроле. Отсутствие смачивания стенок кварцевого контейнера служит критерием полноты очистки. Точками 1, 2, 3, 4 показаны значения Ω' , которые учитывают остаточную моляльность кислородсодержащих примесей после очистки по стандартной методике ($m'_{O^{2-}}$, $pO_L = -\lg m'_{O^{2-}}$) и его индекс оксоосновности и рассчитываются по формуле (3).

Так, расплав KCl-NaCl ($pI_L=0$), получаемый сплавлением хлоридов натрия и калия квалификации осч(м) 23-3, содержит $m'_{O^{2-}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹ ($pO_L=3.7$) примесей O^{2-} . Из формулы (3) значение Ω' для такого расплава равно 3.7 (точка 1 на рис.2) [4]. На основании данных рис.2 мож-

На рис.1 приведена зависимость pK реакции (1) от Ω в стандартных условиях при парциальных давлениях HCl и H₂O, равных 1 атм (линия «а»). Она пересекает ось «абсцисс» в точке $\Omega_{lim}=6.7$, т.е., хлоридные расплавы с $\Omega > 6.7$ в стандартных условиях не могут быть эффективно очищены от кислородсодержащих примесей действием хлороводорода.

На практике при очистке расплавов действием хлороводорода, получаемый газ-очиститель подвергают дополнительной осушке (пропусканием над серной кислотой или пятиокисью фосфора). Поэтому в реальных условиях парциальное давление воды значительно ниже и для оценок может быть принято равным 10^{-3} атм. В этом случае значение условной константы равновесия (1) в произвольном расплаве может быть оценено по формуле:

Зависимость $pK'_{(1)}$ от Ω приведена на рис.1, (линия «б»). Она пересекает ось абсцисс при значении $\Omega_{lim} = 8.1$, что на 1.4 ед. больше, чем при стандартном давлении воды, т.е. степень очистки сухим газом значительно выше.

Зависимость степени очистки хлоридных расплавов действием хлороводорода от их кислотности представлена на рис.2.

Стандартные методики очистки расплавов основаны на визуальном контроле. Отсутствие смачивания стенок кварцевого контейнера служит критерием полноты очистки. Точками 1, 2, 3, 4 показаны значения Ω' , которые учитывают остаточную моляльность кислородсодержащих примесей после очистки по стандартной методике ($m'_{O^{2-}}$, $pO_L = -\lg m'_{O^{2-}}$) и его индекс оксоосновности и рассчитываются по формуле (3).

Так, расплав KCl-NaCl ($pI_L=0$), получаемый сплавлением хлоридов натрия и калия квалификации осч(м) 23-3, содержит $m'_{O^{2-}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹ ($pO_L=3.7$) примесей O^{2-} . Из формулы (3) значение Ω' для такого расплава равно 3.7 (точка 1 на рис.2) [4]. На основании данных рис.2 мож-

но сделать вывод, что в стандартных условиях концентрация примесей в таком расплаве может быть снижена на 3 порядка ($\Omega=6.7$), сухой же хлороводород очищает его до $\Omega_{\text{lim}}=8.1$, т.е., примерно на 4.5 порядка.

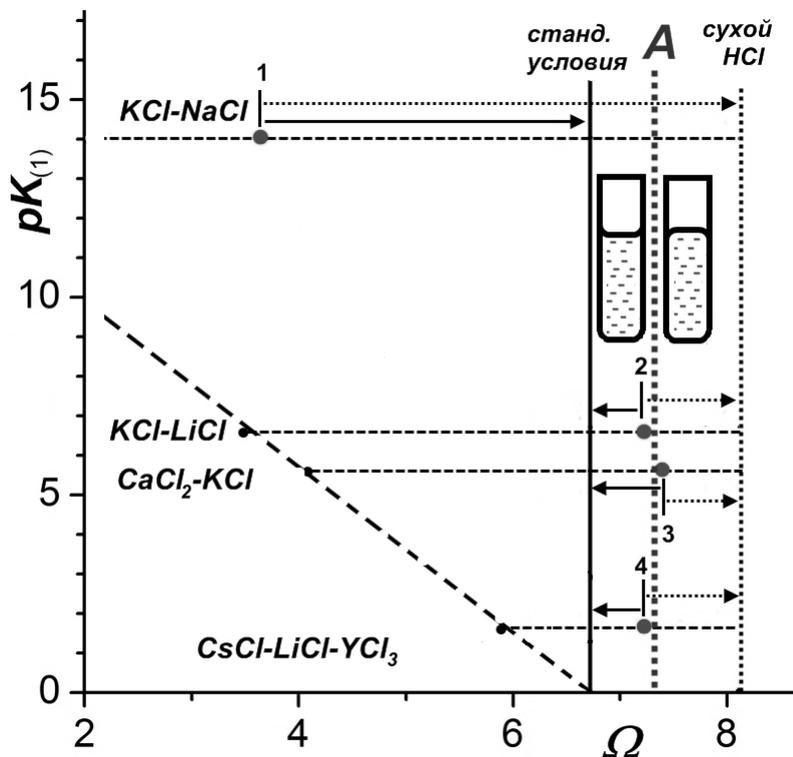


Рис. 2. Зависимость степени очистки от кислотных свойств хлоридных расплавов, начальной концентрации оксид-ионов и состава реактивной газовой атмосферы. Вертикальная пунктирная линия А соответствует значению Ω , при котором расплав перестает смачивать стенки кварцевых контейнеров. Сплошные стрелки показывают изменение Ω при очистке в стандартных условиях, пунктирные – при давлении водяного пара 10^{-3} атм. Направление стрелки вправо – очистка, влево – гидролиз.

(линия «А»), находятся правее вертикальной линии, отвечающей стандартным условиям очистки. Процесс обезвоживания смесей этих галогенидов в вакууме (без действия HCl) приводит к образованию небольших количеств CaO и LiOH, и в результате расплавы этих солей оказываются слабо щелочными, что приводит к коррозии контейнеров при выращивании соответствующих монокристаллов (платина или кварц).

Что же касается расплавов, содержащих катионы РЗЭ, примером которых является система CsCl-LiCl-YCl₃, то они обладают сильными кислотными свойствами. Шихта, полученная с использованием стандартного вакуумного оборудования, и соответствующие расплавы содержат примерно $4 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ оксид-ионов в форме YOCl, что соответствует значению $\Omega = 7.2$. Из рис. 2 следует, что такие расплавы не могут быть очищены хлороводородом в присутствии следов водяного пара. Очистка сухим хлороводородом позволяет снизить концентрацию O²⁻ примерно на порядок, и остаточная молярность кислородсодержащих примесей будет на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ моль·кг⁻¹. Однако для получения качественных сцинтилляционных материалов даже такой степени очистки недостаточно.

Эффективность процесса очистки расплавов может быть описана с использованием коэффициента очистки (K_{oc}), т.е., отношения начальной концентрации примеси ($m_{O^{2-}}^0$) к остаточной ($m_{O^{2-}}$) после завершения обработки материала: $K_{oc} = m_{O^{2-}}^0 / m_{O^{2-}}$.

Значения коэффициентов очистки для ряда хлоридных расплавов, приготовленных по стандартным методикам, приведены в табл. 1.

Расплавы CaCl₂-KCl и KCl-LiCl обладают умеренной кислотностью [5,6] и содержание кислородсодержащих примесей находится на уровне $(2-4) \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹. Как видно из рис. 2 (точки 2 и 3), значения Ω' этих расплавов таковы, что процесс обработки хлороводородом в стандартных условиях оказывается неэффективным, при очистке же сухим HCl концентрация кислородсодержащих примесей может быть снижена примерно на порядок, т.е., до 10^{-5} моль·кг⁻¹.

Схема, приведенная на рис. 2 позволяет сделать вывод, что в стандартных условиях оба вышеупомянутых расплава склонны к гидролизу, поскольку точки, отвечающие остаточной концентрации кислородсодержащих примесей

Таблица 1. Коэффициенты очистки некоторых хлоридных расплавов кислотно-основным методом

Расплав	pI_L	$m'_{O^{2-}}$	Ω'	$\lg K_{oc}^0$	$\lg K_{oc}$
KCl-NaCl	0	$2 \cdot 10^{-4}$	3.7	3.0	4.4
KCl-LiCl	3.5	$2 \cdot 10^{-4}$	7.2	-0.5	0.9
CaCl ₂ -KCl	4.05	$4 \cdot 10^{-4}$	7.4	-0.7	0.7
2CsCl-LiCl-YCl ₃	5.8	$4 \cdot 10^{-2}$	7.2	-0.5	0.9

Из рис.2 и данных табл.1 следует практически важный вывод – «визуальный» критерий очистки хлоридных расплавов соответствует значениям $\Omega=7.2 \div 7.4$.

Таким образом, предел очистки Ω_{lim} хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей с помощью хлорирующего агента кислотно-основного типа приблизительно равен 8.

Теперь оценим возможности очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей с помощью агентов окислительно-восстановительного типа.

Наиболее простым окислительно-восстановительным процессом очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей является прямое действие хлора на ионный хлорид в твердом или расплавленном состоянии. Для реакции:



степень смещения равновесия вправо зависит от соотношения окислительно-восстановительных потенциалов хлора и кислорода, а также от кислотных свойств катионной основы расплава.

Для того, чтобы провести анализ возможности применения реакции (4) для очистки хлоридных расплавов, необходимо провести термодинамическую оценку соответствующих констант равновесий, исходя из значений ЭДС в цепях с кислородным электродом и окислительно-восстановительных потенциалов, известных из литературы [1, 7] (табл. 2).

Таблица 2. Потенциалы некоторых электродов в расплавленных хлоридах [1,7].

Электрохимическая реакция, условия	φ , В, относительно электрода	
	Cl ₂ /Cl ⁻	Na ⁺ /Na
Cl ₂ ↑ + 2ē = 2Cl ⁻ , 700 °С	0	+3.3
0.5O ₂ + 2ē = O ²⁻ , 700 °С, pO=3, pO ₂ = 0.21 атм	≈-0.5	≈2.8
0.5O ₂ + 2ē = O ²⁻ , 700 °С, pO=0, pO ₂ = 0.21 атм	≈-0.8	≈+2.5

В этом случае исследование процесса очистки можно осуществить в электрохимической ячейке, в которую вставлены кислородный и хлорный электрод, а в атмосфере над расплавом находятся газообразные хлор и кислород с парциальными давлениями, равными таковым в процессе хлорирования расплава. Для кислородного электрода взято значение условного потенциала, отвечающее значению pO=3 (концентрация кислородсодержащих примесей в расплаве равна 10⁻³ моль·кг⁻¹, что соответствует расплаву коммерческих солей без дополнительной обработки) и давлению кислорода, соответствующему его парциальному давлению в воздухе.

Эти значения позволяют оценить возможность протекания реакций, способствующих удалению кислородсодержащих примесей в ходе обработки расплавов на основе ГЦМ и галогенидов РЗЭ с помощью галогенов. Как известно, зависимость потенциала газового кислородного электрода от парциального давления O₂ и концентрации оксид-ионов в расплаве при протекании процесса O₂ ↑ + 4ē = 2 O²⁻ может быть описана следующим уравнением:

$$\varphi_{O_2/O^{2-}} = \varphi_{O_2/O^{2-}}^0 + (RT/(2F)) \ln(p_{O_2}^{1/2} / a_{O^{2-}}).$$

Тогда зависимость ЭДС для реакций окисления оксид-ионов хлором от общей основности расплава и парциального давления кислорода в газовой смеси над расплавом может быть представлена таким образом:

$$E = (\varphi_{Cl_2/Cl^-}^0 - \varphi_{O_2/O^{2-}}^0) - 0.096 \cdot \Omega - 0.048 \lg p_{O_2} = 0.8 - 0.096 \cdot \Omega - 0.048 \lg p_{O_2}. \quad (5)$$

При условии, что в процессе очистки давление кислорода равно 10^{-3} атм (что близко к остаточному давлению в реальных условиях очистки), а давление галогена – 1 атм, предел очистки может быть рассчитан по уравнению (5) из условия $E = 0$ ($\Delta G = -zFE = 0$) как $\Omega_{\text{lim}}=9.5$, т.е., обработка хлором позволяет снизить остаточную концентрацию кислородсодержащих примесей примерно в 30 раз по сравнению с обработкой расплава сухим хлороводородом.

Процесс карбохлорирования (2) представляет собой алгебраическую сумму реакции (4) и процесса:



при 1000 К ($\lg K = 10.45$), что соответствует прибавлению к значению ЭДС из уравнения (5) примерно 1.03 В:

$$E_{\text{C}+\text{Cl}_2-\text{O}^{2-}} = 1.83 - 0.096 \cdot \Omega - 0.048 \lg p_{\text{O}_2}.$$

При $E_{\text{C}+\text{Cl}_2-\text{O}^{2-}}=0$ значение Ω_{lim} может быть оценено, как 19.3, т.е., добавление углерода делает процесс очистки окислительно-восстановительного типа чрезвычайно выгодным термодинамически. Однако, как показали исследования кинетики этого процесса [8], процесс карбохлорирования кислотных расплавов является довольно медленным и для снижения концентрации примесей в 100 раз требуется значительное время (16 часов). Хлороводород реагирует с примесями гораздо быстрее [9].

Таким образом, на основе приведенных выше оценок можно сделать вывод о том, что предел очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей кислотно-основным методом Ω_{lim} приблизительно равен 8, прямое хлорирование дает возможность достичь значения $\Omega_{\text{lim}}=9.5$, а процесс карбогалогенирования – $\Omega_{\text{lim}}=19.3$.

Литература

1. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах.-Харьков: Институт монокристаллов, 2004.-279 с.
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P. On the effect of ionic melt compositions on their acid-base properties//Phys.Chem.Liq.-2001.-V.39.-P.367-381.
3. Combes R., Levelut M.N., Tremillon B. Oxoacidity and its influence in the electrochemical properties in molten mixtures of CeCl_3 and equimolar NaCl-KCl at 1000 K//Electrochim.Acta.-1978.-V.23, No 12.-P.1291-1295.
4. Чергинец В. Л. О работе некоторых кислородных электродов в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 К//Расплавы.-1991.-№1.-С.62-65.
5. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Potentiometric studies of acidic properties of some cations in molten eutectic $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ mixture at 700 °C//Electrochem.Comm.-2000.-V.2, No 2.-P.97-99.
6. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Studies of some acid-base equilibria in the molten eutectic mixture KCl-LiCl at 700°C//Electrochim.Acta.-1999.-V.45, No 3.-P. 469-476.
7. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов.-М.:Металлургия, 1978.-248 с.
8. Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Пономаренко Т.В. Особенности поведения расплавов системы CsCl-LiCl-YCl_3 в реактивной газовой среде//Вісник ХНУ.Сер.Хім.-2011.-Вип.20(43).-114-120.
9. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado E., Martinez A.M., Arocas P.D. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ melt at 550 °C// J.Electroanal.Chem.-2003.-V.545.-P.141-157.

References

1. Cherginets V.L. Chemistry of oxocompounds in ionic melts.-Kharkov: Institute for Single Crystals, 2004.-279p. [In Russian].
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P. On the effect of ionic melt compositions on their acid-base properties//Phys.Chem.Liq.-2001.-V.39.-P. 367–381.
3. Combes R., Levelut M.N., Tremillon B. Oxoacidity and its influence in the electrochemical properties in molten mixtures of CeCl_3 and equimolar NaCl-KCl at 1000 K// Electrochim.Acta.-1978.-V.23, No 12.-P.1291-1295.

4. Cherginets V.L.//Rasplavy (Melts).-1991.-No 1.-P.62-65. [In Russian].
5. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Potentiometric studies of acidic properties of some cations in molten eutectic CaCl₂-KCl mixture at 700 °C//Electrochem.Commun.-2000.-V.2, No 2.-P.97-99.
6. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Studies of some acid-base equilibria in the molten eutectic mixture KCl-LiCl at 700°C//Electrochim.Acta.-1999.-V.45, No 3.-P.469-476.
7. Delimarsky Yu.K. Electrochemistry of ionic Melts. – Moscow:Metallurgiya, 1978. - 248 p. [In Russian].
8. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V.// Visn. Hark. Nac. univ., 2011, Ser.Him., issue 20(43), P.114-120.[ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2011/12.pdf>] [in Russian].
9. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado E., Martinez A.M., Arocas P.D. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar CaCl₂-NaCl melt at 550 °C// J.Electroanal.Chem.-2003.-V.545.-P.141-157.

Поступила в редакцию 26 июля 2012 г.

В. Л. Чергинець, Т. П. Реброва, Т. В. Пономаренко. Особливості очищення хлоридних розплавів різними хлоруючими агентами.

Виходячи з експериментальних даних по оксокислотності (Ω), константам гідролізу і окиснювально-відновних потенціалах Cl₂ і O₂ у хлоридних розплавах проведено оцінку ефективності очистки хлоридних розплавів від оксигенвмісних домішок різними хлоруючими агентами при 1000 К. Показано, що кислотно-основний метод (дія HCl) дозволяє досягти значень Ω_{lim} =8. Для окиснювально-відновного методу (пряме хлорування) Ω_{lim} =9.5. Найбільш ефективним є процес карбохлорування (Ω_{lim} =19.3).

Ключові слова: хлоридні розплави, хлороводень, хлор, карбохлорування, загальна основність.

V. L. Cherginets, T. P. Rebrova, T. V. Ponomarenko. Features of chloride melt purification using different chlorinating agents.

The estimation of the effectiveness of different chlorinating agents for the purification of molten chlorides is performed using the experimental data on oxoacidity (Ω), hydrolysis constants and Red-Ox potentials of Cl₂ and O₂ in chloride melts. The acid-base methods (action of HCl) allow to achieve values of Ω_{lim} near 8. A Red-Ox method (direct chlorination) is more effective, Ω_{lim} approaches 9.5 and the carbochlorination allows to purify chloride melts to Ω_{lim} =19.3.

Key words: chloride melts, HCl, chlorine, carbochlorination, common basicity.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).