

УДК 544.421.032.4+544.361.5-143:543.554

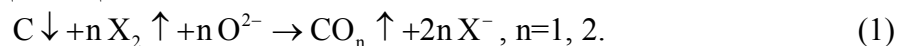
ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ХЛОРИДНОГО РАСПЛАВА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА КАРБОХЛОРИРОВАНИЯ**В. Л. Чергинец*, В. А. Науменко*, Т. В. Пономаренко*, Т. П. Реброва***

Проведено исследование процесса карбохлорирования (очистки от кислородсодержащих примесей) расплавов эвтектик KCl-NaCl, KCl-BaCl₂ и KCl-LiCl продуктами пиролиза тетрахлорметана при 973 К. Скорость процесса определяли по изменению концентрации оксид-ионов потенциометрическим методом с использованием кислородного электрода Pt(O₂)ZrO₂(Y₂O₃). Процесс карбохлорирования исследованных расплавов характеризуется II порядком по отношению к O²⁻. Значения констант скорости процесса (кг·моль⁻¹·мин⁻¹) и пределы очистки pO_{lim} ($pO = -\lg m_{O^{2-}}$) уменьшаются в последовательности KCl-NaCl ($k=2.41 \cdot 10^7$, $pO_{lim}=8.8$) → KCl-BaCl₂ ($k=1.08 \cdot 10^5$, $pO_{lim}=6,6$) → KCl-LiCl ($k=6.76 \cdot 10^3$, $pO_{lim}=5.3$). Корреляции $\lg k$ и pO_{lim} с pL (концентрационный аналог $\lg \gamma_{O^{2-}}$) практически линейны, что позволяет производить оценку эффективности очистки хлоридных расплавов с различной кислотностью.

Ключевые слова: расплавы, хлориды щелочных металлов, хлорид бария, потенциометрия, константа скорости, оксид-ионы.

Введение

Расплавы на основе галогенидов щелочных металлов находят широкое применение в науке и технике для различных целей, главным образом, в качестве растворителей или сред для выращивания кристаллов. Для расплавов, используемых для электрохимического выделения металлов или роста сложных галогенидных сцинтилляторов (Cs₂LiYCl₆:Ce³⁺, CsBa₂I₅:Eu²⁺, K₂LaCl₅:Ce³⁺), необходима глубокая очистка от примесей, способных поставлять в расплав оксид-ионы. Одним из наиболее удобных способов очистки считается карбогалогенирование, протекающее по следующей общей схеме:



Практически, для реализации процесса в очищаемый расплав в токе инертного газа-носителя подается либо летучее галогенпроизводное с большим содержанием галогена либо свободный газообразный галоген, в последнем случае в расплав вводится мелкодисперсный углерод.

Хотя способ очистки галогенидных расплавов методом карбогалогенирования был известен еще с 1965 года [1], данных, количественно описывающих кинетику этого процесса, до настоящего времени нет. Объяснением этого может служить то, что единственным способом, позволяющим следить за течением процесса в очищаемом расплаве, является измерение потенциометрическим методом равновесной концентрации оксид-ионов, которая может изменяться в очень широких пределах. Использование для этой цели платина-кислородного электрода исключено вследствие растворения в расплаве галогенидов платины, образующихся при контакте галогена с металлом электрода. К моменту появления в арсенале исследователей мембранного кислородного электрода, в котором платина-кислородный электрод изолировался от расплава и реактивной газовой атмосферы твердоэлектролитной мембраной на основе стабилизированного оксида циркония (IV) или тория (IV), был предложен визуальный критерий чистоты расплава - глубоко очищенный расплав перестает смачивать кварц. Такого контроля вполне хватало для целей выращивания кристаллов или очистки эвтектических смесей, используемых для иных целей, в *кварцевых* ампулах. Таким образом, вопрос об исследовании кинетики процессов карбогалогенирования был отложен.

Однако вследствие дороговизны выращивания монокристаллов в кварцевых контейнерах (ампула разбивается после выращивания) этот способ уступил место современным методам выращивания, которые предполагают использование многоразовых контейнеров из инертных

* Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, пр.Ленина,60, Харьков, 61001
© В. Л. Чергинец, В. А. Науменко, Т. В. Пономаренко, Т. П. Реброва, 2013

оксидов или металлов. В этих условиях визуальный метод контроля чистоты расплава невозможен. Поэтому вновь приобретают актуальность количественные исследования кинетики процессов очистки галогенидных расплавов в зависимости от катионного состава и температуры. Ранее нами были начаты подобные исследования: изучен процесс очистки расплава CsCl-LiCl-YCl₃ (0.5:0.25:0.25), используемого для выращивания сцинтилляционных монокристаллов CLYC (Cs₂LiYCl₆:Ce³⁺) [2, 3], и политермическое исследование карбохлорирования расплава эвтектической смеси KCl-NaCl [4].

Целью данной работы является исследование процесса карбохлорирования расплавов эвтектик KCl-NaCl, KCl-BaCl₂ и KCl-LiCl, характеризующихся различными кислотными свойствами, при 973 К.

Экспериментальная часть

1. Подготовка расплавов и реагентов

Эвтектические смеси KCl-NaCl (0.50:0.50), KCl-BaCl₂ (0.74:0.26) и KCl-LiCl (0.41:0.59) готовили смешиванием безводных хлоридов, взятых в соответствующих пропорциях. Использовались следующие соли: хлорид калия «ос.ч(м) 23-3», хлорид натрия «ос.ч(м) 23-3», хлорид бария «х.ч», хлорид лития «ос.ч» (4N).

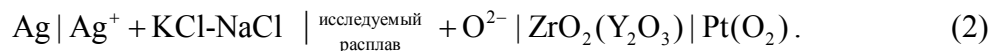
Гидроксид калия «х.ч» плавляли в токе аргона и выдерживали в течение 1 часа при 873 К для удаления влаги, после чего плав охлаждали и измельчали.

Аргон газообразный высокой чистоты перед подачей в ячейку осушивали, пропуская через колонку с P₂O₅. Концентрацию кислорода в аргоне контролировали прибором «Циркон», она составляла 2·10⁻³ об.%.

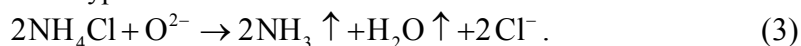
Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод «ч») перед проведением экспериментов сушили с помощью P₂O₅.

2. Методика проведения измерений

Измерения проводили потенциометрическим методом. В работе использовали электрохимическую цепь с индикаторным мембранным кислородным электродом Pt(O₂) | ZrO₂(Y₂O₃) :



Для исследования 50 г смеси солей плавляли в алундовом тигле. После достижения температуры 973 К в расплав в течение 10 мин добавляли 2-3 порции хлорида аммония «х.ч» (на кончике шпателя). Это необходимо для удаления кислородсодержащих примесей перед градуировкой, процесс раскисления протекает по уравнению:



Затем цепь (2) градуировали добавками гидроксида калия, считая, что 2 моль КОН эквивалентны 1 моль O²⁻, поскольку процесс диссоциации количественно протекает по схеме:



По результатам градуировки строили зависимость ЭДС от pO ($pO = -\lg m_{\text{O}^{2-}}$, где $m_{\text{O}^{2-}}$ – равновесная моляльность оксид-ионов в исследуемом расплаве). После окончания градуировки равновесную моляльность оксид-ионов снижали до $pO > 3$, добавляя небольшие количества хлорида аммония.

Для исследования кинетики процесса очистки в расплав подавали аргон, насыщенный парами CCl₄ при 293 К, скорость пропускания составляла 150 мл·мин⁻¹, что обеспечивало постоянную концентрацию CCl₄ и продуктов его в пиролиза в атмосфере над расплавом и в расплаве. Измерения ЭДС в течение первых 5 минут проводили через каждые 30 с, а затем с интервалом 1, 2 и 5 мин.

Измерения проводили до выхода значений ЭДС на плато.

Обсуждение результатов

Зависимости pO от времени в процессе карбохлорирования исследуемых расплавов приведены на рис.1. Подача в расплав CCl₄ приводит к монотонному снижению равновесной моляльности ионов O²⁻ вплоть до выхода на плато, которое обусловлено тем, что процесс очистки и

процессы загрязнения расплава (из конструкционных материалов, газовой атмосферы) по истечении некоторого времени приходят в равновесие. Значения pO при выходе на плато составляют: 8.8 для расплава $KCl-NaCl$, 6.6 для расплава $KCl-BaCl_2$ и 5.3 для расплава $KCl-LiCl$. В соответствии с данными [5] кислотные свойства изученных хлоридных расплавов возрастают в последовательности $KCl-NaCl \rightarrow KCl-BaCl_2 \rightarrow KCl-LiCl$, соответствующие значения индексов оксидосновности $pI_L (-\lg \gamma_{O^{2-}})$ равны 0 ($KCl-NaCl$ – стандартный растворитель), 1.83 и 3.50. Очевидно, что чем сильнее кислотные свойства расплава, тем сильнее он удерживает оксид-ионы и тем ниже эффективность очистки.

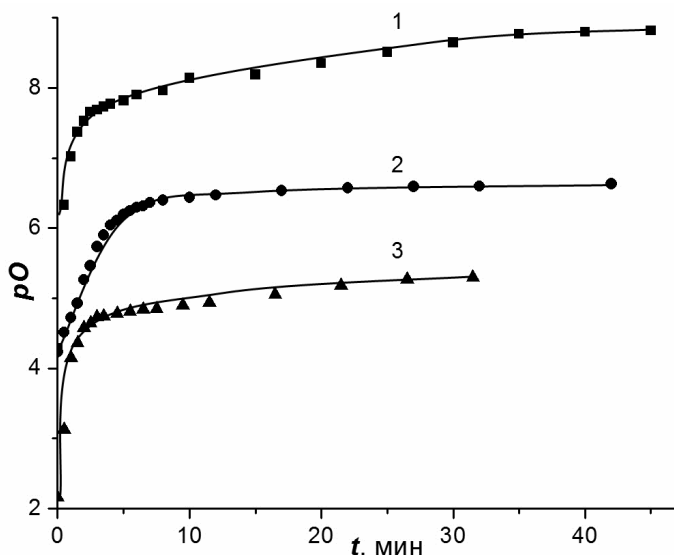


Рисунок 1. Зависимости pO от времени обработки расплавов $KCl-NaCl$ (1), $KCl-BaCl_2$ (2) и $KCl-LiCl$ (3) продуктами пиролиза CCl_4 при 973 К.

Определение порядка реакции по оксид-ионам проводили интегральным графическим методом, строя зависимости $-\ln m_{O^{2-}}^0 / m_{O^{2-}}$ и $1/m_{O^{2-}}$ от времени. Линейность зависимости $-\ln m_{O^{2-}}^0 / m_{O^{2-}} = f(t)$ свидетельствует о том, что реакция имеет I порядок, если же линейна зависимость $1/m_{O^{2-}} = f(t)$, то реакция имеет II порядок. Для процесса карбохлорирования уравнение закона действующих масс может быть записано следующим образом:

$$dm_{O^{2-}}/dt = k \cdot p_{pyr}^{n_1} \cdot m_{O^{2-}}^{n_2} \quad (5)$$

где k и p_{pyr} – константа скорости реакции и давление продуктов пиролиза CCl_4 , n_1 , n_2 – порядки реакции по продуктам пиролиза и оксид-ионам, соответственно.

В условиях данного эксперимента возможно определить только порядок процесса карбохлорирования по оксид-ионам, создавая постоянное давление продуктов пиролиза CCl_4 над расплавом. При этом реагенты из газообразной фазы растворяются в расплаве и в дальнейшем в растворе реагируют с оксид-ионами. То есть, процесс карбохлорирования является гетерогенным, и в таком случае возможны две соответствующие лимитирующие стадии. Зависимости $-\ln m_{O^{2-}}^0 / m_{O^{2-}} = f(t)$ для всех расплавов, аналогичные зависимостям $pO = f(t)$ (рис.1), имеют наклонный линейный участок только в интервале времен примерно 0-5 мин. Это связано с тем, что при достаточно высоких концентрациях оксид-ионов в расплаве скорость суммарного процесса определяется скоростью растворения продуктов пиролиза в расплаве, а такие реакции обычно имеют I порядок. При больших временах логарифмические зависимости отклоняются от линейности вследствие того, что скорости процессов растворения и карбохлорирования становятся сравнимыми – при этом равновесная моляльность оксид-ионов снижается на 1.5-2 порядка, и это приводит к значительному замедлению процесса очистки.

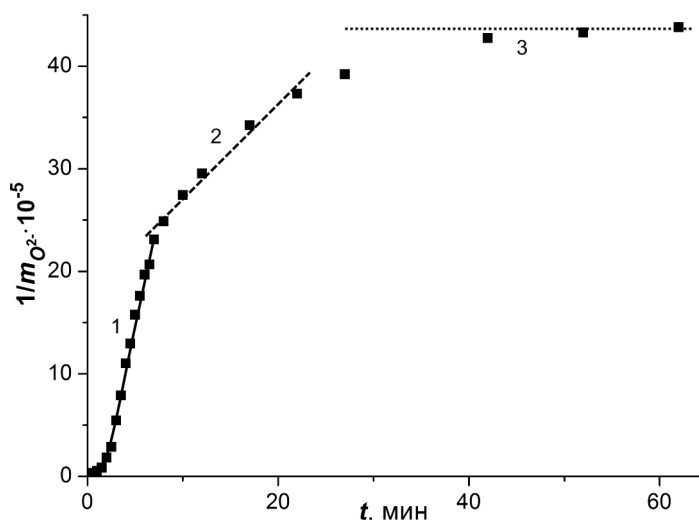


Рисунок 2. Зависимость $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ для процесса карбохлорирования расплава KCl-BaCl₂ при 973 К.

Зависимость $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ для расплава KCl-BaCl₂ приведена на рис.2. Участок 1 описывается логарифмической зависимостью и связан с насыщением расплава продуктами пиролиза CCl₄. Участок 2 (примерно 10-25 мин) практически линейен, на этом участке равновесная молярность оксид-ионов очень низка, и в данном случае именно она определяет скорость протекания суммарного процесса. Можно сделать вывод, что сам процесс карбохлорирования имеет второй порядок; угловой коэффициент этой зависимости дает значение константы скорости $(1.08 \pm 0.1) \cdot 10^5$ кг·моль⁻¹·мин⁻¹. Ход зависимостей $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ для эвтектических расплавов KCl-NaCl и KCl-LiCl совершенно аналогичен и дает возможность оценить значения констант как $(2.41 \pm 0.2) \cdot 10^7$ и $(6.76 \pm 0.9) \cdot 10^3$ кг·моль⁻¹·мин⁻¹, соответственно.

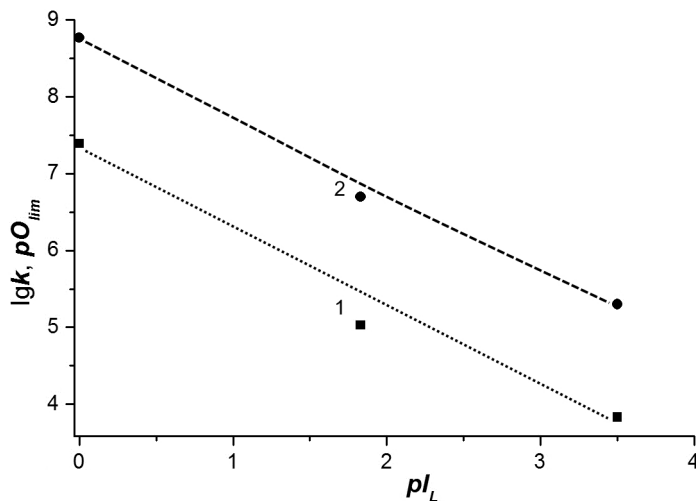


Рисунок 3. Зависимость констант скорости ($\lg k$, 1) и пределов очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей (pO_{lim} , 2) методом карбохлорирования от их индексов оксоосновности (pI_L) при 973 К.

Третий участок – плато, которое начинается при временах обработки расплава более 40 мин для расплавов KCl-LiCl и KCl-BaCl₂ и после 30 мин для расплава KCl-NaCl. Здесь скорость очистки расплава от кислородсодержащих сравнивается со скоростью его загрязнения примесями O²⁻.

На рис.3 приведены зависимости некоторых характеристик процесса карбохлорирования от индекса оксоосновности очищаемых расплавов при 973 К. Можно видеть, что и для констант скорости, и для пределов очистки наблюдается довольно хорошая корреляция с индексом оксо-

основности. Таким образом, исходя из значений индексов оксоосновности расплавов, можно довольно точно прогнозировать ход процессов раскисления различных хлоридных расплавов.

Выводы

Процесс очистки расплавов эвтектик KCl-NaCl, KCl-BaCl₂ и KCl-LiCl от кислородсодержащих примесей продуктами пиролиза CCl₄ является сложным и состоит из двух стадий: растворения продуктов пиролиза в расплаве (I порядок) и собственно процесса карбохлорирования (II порядок). При постоянном давлении продуктов пиролиза первая из них является лимитирующей при относительно высоких концентрациях O²⁻, вторая – при очень низких.

Значения констант скорости и пределы очистки pO_{lim} уменьшаются в последовательности KCl-NaCl-KCl-BaCl₂-KCl-LiCl. Корреляции lgk и pO_{lim} с индексами оксоосновности расплавов практически линейны, что дает возможность производить оценку эффективности очистки хлоридных расплавов с заданными значениями pI_L .

Литература

1. Lebl M., Trnka J. Entfernung von Sauerstoff-heltigen Anionen aus Alkalihalogeniden // Z.Phys.-1965.-Bd.186, №2.-P.128-136.
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Kisil E.P., Filippovich L.I. Oxoacidic properties of melts of CsCl-LiCl-YCl₃ system and features of their purification from oxide ion traces // J.Chem.Eng.Data.-2011.-V.56, No.10.-P.3897-3901.
3. Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Пономаренко Т.В. Особенности очистки хлоридных расплавов различными хлорирующими агентами // Вісник ХНУ.Сер.Хім.-2012.-№1026, Вип.21(44).-С.313-318.
4. Чергинец В.Л., Науменко В.А., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П. // Политермическое исследование процесса очистки расплава KCl-NaCl от кислородсодержащих примесей методом карбохлорирования // Вопросы химии и хим.технологии.-2012.-№ 5.-С.154-157.
5. Чергинец В.Л. Химия оксо соединений в ионных расплавах.-Харьков: Институт монокристаллов, 2004.-279 с.

References

1. Lebl M., Trnka J. Entfernung von Sauerstoff-heltigen Anionen aus Alkalihalogeniden // Z.Phys.-1965.-Bd.186, №2.-P.128-136.
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Kisil E.P., Filippovich L.I. Oxoacidic properties of melts of CsCl-LiCl-YCl₃ system and features of their purification from oxide ion traces // J.Chem.Eng.Data.-2011.-V.56, No.10.-P.3897-3901.
3. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V. // Visn. Hark. Nac. univ., 2012, Ser. Him., issue 21(44), P. 313-318. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2012/36.pdf>] [in Russian].
4. Cherginets V.L., Naumenko V.A., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P. // Polythermal investigation of process of KCl-NaCl eutectic purification from oxide ion admixtures by carbochlorination method // Problems of Chemistry and Chemical Technology.-2012.-No 5.-P.154-157 [In Russian].
5. Cherginets V.L. Chemistry of oxocompounds in ionic melts.-Kharkov: Institute for Single Crystals, 2004.-279 p.

Поступила в редакцию 26 марта 2013 г.

В. Л. Чергинец, В. О. Науменко, Т. В. Пономаренко, Т. П. Реброва. Вплив кислотності хлоридного розплаву на кінетику процесу карбохлорування

Проведене дослідження процесу карбохлорування (очистки від оксигенвмісних домішок) розплавів евтектик KCl-NaCl, KCl-BaCl₂ і KCl-LiCl продуктами піролізу тетрахлорметану при 973 К. Швидкість процесу визначали за зміною концентрації оксид-іонів потенціометричним методом з використанням оксигенового електроду Pt(O₂)ZrO₂(Y₂O₃). Процес карбохлорування вивчених розплавів

характеризується II порядком по відношенню до O^{2-} . Значення констант швидкості ($\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$) і межі очистки pO_{lim} ($pO = -\lg m_{O^{2-}}$) зменшуються у послідовності KCl-NaCl ($k=2.41\cdot 10^7$, $pO_{lim}=8.8$) \rightarrow KCl-BaCl₂($k=1.08\cdot 10^5$, $pO_{lim}=6.6$) \rightarrow KCl-LiCl($k=6.76\cdot 10^3$, $pO_{lim}=5.3$). Кореляції $\lg k$ і pO_{lim} з pI_L (концентраційний аналог $-\lg \gamma_{O^{2-}}$) практично лінійні, що дозволяє проводити оцінку ефективності очистки хлоридних розплавів з різною кислотністю.

Ключові слова: розплави, хлориди лужних металів, хлорид барію, потенціометрія, константа швидкості, оксид-іони.

V. L. Cherginets, V. A. Naumenko, T. V. Ponomarenko, T. P. Rebrova. Effect of chloride melt acidity on kinetics of the carbochlorination process.

The carbochlorination (purification from oxide ion traces) of KCl-NaCl, KCl-BaCl₂ and KCl-LiCl eutectics by products of pyrolysis of tetrachlormethane at 973 K is studied by a potentiometric method with the use of a membrane oxygen electrode. The process of carbochlorination of the studied melts is characterized by the second order with respect to O^{2-} . The rate constants ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) and limits of purification pO_{lim} ($pO = -\lg m_{O^{2-}}$) decrease in the following sequence: KCl-NaCl ($k=2.41\cdot 10^7$, $pO_{lim}=8.8$) \rightarrow KCl-BaCl₂($k=1.08\cdot 10^5$, $pO_{lim}=6.6$) \rightarrow KCl-LiCl($k=6.76\cdot 10^3$, $pO_{lim}=5.3$). Correlations of $\lg k$ and pO_{lim} with pI_L (the concentration analog of $-\lg \gamma_{O^{2-}}$) are practically linear, that allows to estimate the effectiveness of purification of chloride melts possessing different acidities.

Key words: melts, alkali metal chlorides, barium chloride, potentiometry, rate constant, oxide ions.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).