

УДК 544.421.032.4+544.361.5-143:543.554

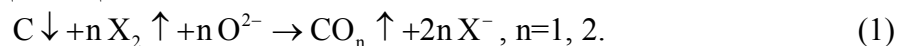
**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ХЛОРИДНОГО РАСПЛАВА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА КАРБОХЛОРИРОВАНИЯ****В. Л. Чергинец\*, В. А. Науменко\*, Т. В. Пономаренко\*, Т. П. Реброва\***

Проведено исследование процесса карбохлорирования (очистки от кислородсодержащих примесей) расплавов эвтектик KCl-NaCl, KCl-BaCl<sub>2</sub> и KCl-LiCl продуктами пиролиза тетрахлорметана при 973 К. Скорость процесса определяли по изменению концентрации оксид-ионов потенциометрическим методом с использованием кислородного электрода Pt(O<sub>2</sub>)ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Процесс карбохлорирования исследованных расплавов характеризуется II порядком по отношению к O<sup>2-</sup>. Значения констант скорости процесса (кг·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>) 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-BaCl<sub>2</sub> ( $k=1.08 \cdot 10^5$ ,  $pO_{lim}=6,6$ ) → 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 (Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup>, CsBa<sub>2</sub>I<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>, K<sub>2</sub>LaCl<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>), 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-YCl<sub>3</sub> (0.5:0.25:0.25), используемого для выращивания сцинтилляционных монокристаллов CLYC (Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup>) [2, 3], и политермическое исследование карбохлорирования расплава эвтектической смеси KCl-NaCl [4].

Целью данной работы является исследование процесса карбохлорирования расплавов эвтектик KCl-NaCl, KCl-BaCl<sub>2</sub> 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-BaCl<sub>2</sub> (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).

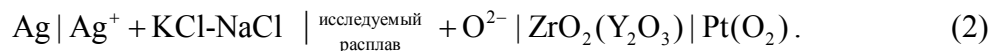
Гидроксид калия «х.ч» плавляли в токе аргона и выдерживали в течение 1 часа при 873 К для удаления влаги, после чего плав охлаждали и измельчали.

Аргон газообразный высокой чистоты перед подачей в ячейку осушивали, пропуская через колонку с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Концентрацию кислорода в аргоне контролировали прибором «Циркон», она составляла 2·10<sup>-3</sup> об. %.

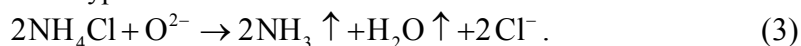
Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод «ч») перед проведением экспериментов сушили с помощью P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 2. Методика проведения измерений

Измерения проводили потенциометрическим методом. В работе использовали электрохимическую цепь с индикаторным мембранным кислородным электродом Pt(O<sub>2</sub>) | ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :



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 O<sup>2-</sup>, 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.

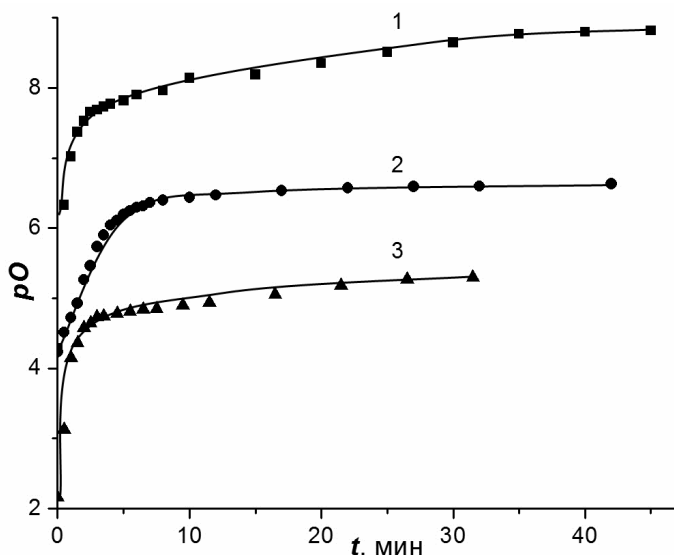
Для исследования кинетики процесса очистки в расплав подавали аргон, насыщенный парами CCl<sub>4</sub> при 293 К, скорость пропускания составляла 150 мл·мин<sup>-1</sup>, что обеспечивало постоянную концентрацию CCl<sub>4</sub> и продуктов его в пиролиза в атмосфере над расплавом и в расплаве. Измерения 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 CCl<sub>4</sub> приводит к монотонному снижению равновесной моляльности ионов O<sup>2-</sup> 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<sub>2</sub> и 5.3 для расплава KCl-LiCl. В соответствии с данными [5] кислотные свойства изученных хлоридных расплавов возрастают в последовательности KCl-NaCl → KCl-BaCl<sub>2</sub> → 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.



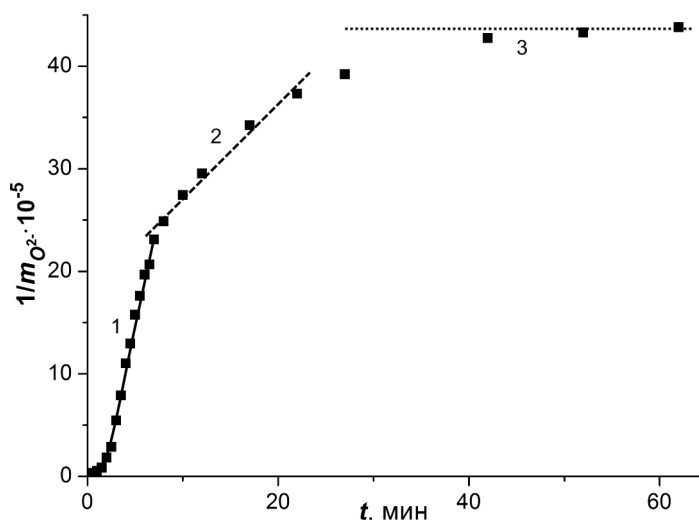
**Рисунок 1.** Зависимости  $pO$  от времени обработки расплавов KCl-NaCl (1), KCl-BaCl<sub>2</sub> (2) и KCl-LiCl (3) продуктами пиролиза CCl<sub>4</sub> при 973 К.

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:

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

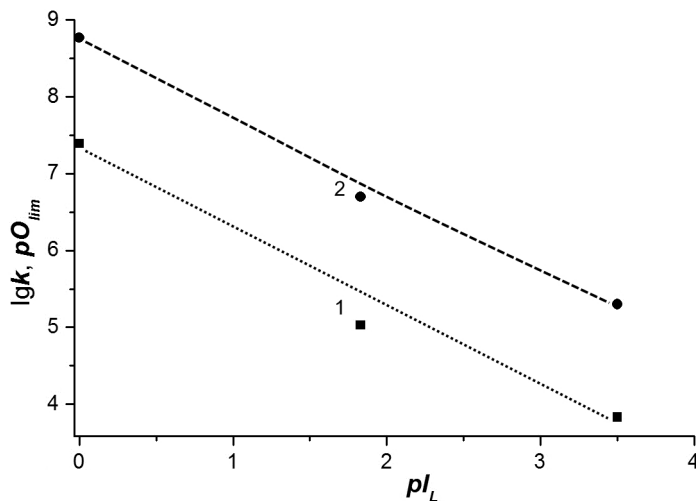
где  $k$  и  $p_{pyr}$  – константа скорости реакции и давление продуктов пиролиза CCl<sub>4</sub>,  $n_1$ ,  $n_2$  – порядки реакции по продуктам пиролиза и оксид-ионам, соответственно.

В условиях данного эксперимента возможно определить только порядок процесса карбохлорирования по оксид-ионам, создавая постоянное давление продуктов пиролиза CCl<sub>4</sub> 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-BaCl<sub>2</sub> при 973 К.

Зависимость  $1/m_{O_2} = f(t)$  для расплава KCl-BaCl<sub>2</sub> приведена на рис.2. Участок 1 описывается логарифмической зависимостью и связан с насыщением расплава продуктами пиролиза CCl<sub>4</sub>. 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<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>, 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-BaCl<sub>2</sub> и после 30 мин для расплава KCl-NaCl. Здесь скорость очистки расплава от кислородсодержащих сравнивается со скоростью его загрязнения примесями O<sup>2-</sup>.

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-BaCl<sub>2</sub> и KCl-LiCl от кислородсодержащих примесей продуктами пиролиза CCl<sub>4</sub> 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 O<sup>2-</sup>, вторая – при очень низких.

Значения констант скорости и пределы очистки  $pO_{lim}$  уменьшаются в последовательности KCl-NaCl-KCl-BaCl<sub>2</sub>-KCl-LiCl. Корреляции  $\lg k$  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-YCl<sub>3</sub> 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-YCl<sub>3</sub> 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-BaCl<sub>2</sub> і KCl-LiCl продуктами піролізу тетрахлорметану при 973 К. Швидкість процесу визначали за зміною концентрації оксид-іонів потенціометричним методом з використанням оксигенового електроду Pt(O<sub>2</sub>)ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Процес карбохлорування вивчених розплавів

характеризується II порядком по відношенню до  $O^{2-}$ . Значення констант швидкості ( $kg \cdot mol^{-1} \cdot хв^{-1}$ ) і межі очистки  $pO_{lim}$  ( $pO = -lg m_{O^{2-}}$ ) зменшуються у послідовності KCl-NaCl ( $k=2.41 \cdot 10^7$ ,  $pO_{lim}=8.8$ )→KCl-BaCl<sub>2</sub>( $k=1.08 \cdot 10^5$ ,  $pO_{lim}=6.6$ )→KCl-LiCl( $k=6.76 \cdot 10^3$ ,  $pO_{lim}=5.3$ ). Кореляції  $lgk$  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-BaCl<sub>2</sub> 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 ( $kg \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ ) and limits of purification  $pO_{lim}$  ( $pO = -lg m_{O^{2-}}$ ) decrease in the following sequence: KCl-NaCl ( $k=2.41 \cdot 10^7$ ,  $pO_{lim}=8.8$ )→KCl-BaCl<sub>2</sub>( $k=1.08 \cdot 10^5$ ,  $pO_{lim}=6.6$ )→KCl-LiCl( $k=6.76 \cdot 10^3$ ,  $pO_{lim}=5.3$ ). Correlations of  $lgk$  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).