

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

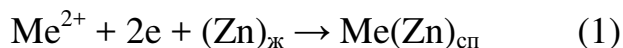
В.И. Журавлёв¹, А.В. Волкович¹, Ю.Н. Жиркова^{1*}, К.Г. Мушкарин²

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д. И. Менделеева, Новомосковск, Россия

²Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: zhirkovynsk@rambler.ru

Процессы электрохимического получения сплавов щелочноземельных металлов $Me(MI) - (Me - Ca, Sr, Ba)$ или их анодного рафинирования в расплавах хлоридов $MeCl_2 - MCl$ ($M - Na, K$) всегда сопровождаются концентрационной поляризацией как со стороны сплава, так и расплава. Последняя наиболее значительно проявляется в разбавленных по $MeCl_2$ расплавах. Поэтому данные о коэффициентах диффузии $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} - (D_{Me^{2+}})$ в эквимольном расплаве $(K-Na)Cl_{экр}$ представляют, как теоретический, так и практический интерес с позиции выявления механизма диффузии, организации процессов электролиза и прогнозирования их результатов. Применение метода классической хронопотенциометрии с использованием индифферентных твёрдых катодов [1] в разбавленных расплавах $(K-Na) - X MeCl_2$ для определения $D_{Me^{2+}}$ не представляется возможным, т.к. равновесные потенциалы Ca, Sr, Ba отрицательнее, чем для натрия. Применение жидкого цинкового катода позволило получить экспериментальные данные о D для $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ в расплаве $(K-Na)Cl_{экр} - 1,45 \text{ мол.}\% MeCl_2$ при температурах 973-1073 К [2]. Расчёт $D_{Me^{2+}}$ проводился в предположении протекания единственной 2-х электронной реакции



При этом начальная поверхностная концентрация $Me^{2+} - C_2^0$ при плотности тока i , превышающей предельный диффузионный ток для $Me^{2+} (i_{пр.д.})$, уменьшается до $C_2^S = 0$ за переходное время – τ . С учётом постоянства произведения $i \cdot \tau^{0,5}$ для расчёта $D_{Me^{2+}}$ в [2] использовали уравнение Санда

$$D_{Me^{2+}} = i^2 \tau (F \pi^{0,5} C_2^0)^{-2} \quad (2)$$

По результатам обработки хронопотенциограмм, на которых всегда регистрировалась единственная полуволна продолжительностью τ , в [2] получены уравнения политерма для $D_{Me^{2+}}$ в расплаве $(K-Na)Cl_{экр}$. Для оценки данных о коэффициентах диффузии для $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$, проведены расчёты $D_{Me^{2+}}^0$ по уравнению Стокса-Эйнштейна

$$D_{Me^{2+}}^0 = RT(6\pi N_A \eta r Me_{2+})^{-1} \quad (3)$$

Величины динамической вязкости η взяты по данным [3], радиусы катионов - по Белову-Бокию.

С учётом поправки ($K_{эс}$) на электростатическое взаимодействие катионов-диффузантов Me^{2+} с ионным расплавом – диффузионной средой коэффициент диффузии равен $D_{Me^{2+}}^{0'} = D_{Me^{2+}}^0 \cdot K_{эс}$. Поправка $K_{эс}$ рассчитывается [1] по формуле

$$K_{эс} = \sqrt{2r_{Me^{2+}} n^{-1,5}} \quad (4)$$

В работе [5] на базе обработки массива экспериментальных данных о $D_{Me^{n+}}$ предложено корреляционное уравнение политермы $D_{Me^{n+}}'' = f(T, n/r_{Me^{n+}})$ для расчёта D'' катионов с зарядом от $n = +1$ (Ag^+) до $n = +5$ (W^{+5}) в $(K-Na)Cl_{эКВ}$. Комплексные анионы вида $[MeCl_4]^{2-}$, образуемые в расплавах хлоридов натрия и калия катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , подобны образуемым такими катионами, как Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Zr^{2+} , Pb^{2+} . На основании известных [1,4] экспериментальных данных о коэффициентах диффузии указанных катионов (без Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) получены уравнения изотерм, например, для 1000 К, (m^2/c)

$$D_{Me^{2+}(1000K)}''' = [0,1 + 0,39(r_{Me^{2+}})^{-1}] \cdot 10^{-9} \quad (5)$$

Уравнение (5) можно использовать для экстраполяционной оценки значений D'' для Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , принимая однотипность механизмов диффузии вышеприведённых двухзарядных катионов. По методике [1] с использованием уравнения (2) оценены коэффициенты диффузии Me^{2+} и Mg^{2+} ($D_{Me^{2+}(K)}^0$) при условии их коллективной диффузии в составе тетраэдрических комплексных анионов $[MeCl_4]^{2-}$ с радиусом « r_K ».

Результаты расчётов и экспериментальные данные о коэффициентах диффузии Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} [2], а также Mg^{2+} [1], приведены в таблице.

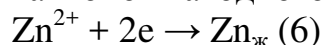
Таблица. Коэффициенты диффузии катионов Me^{2+} в расплаве $(K-Na)Cl_{эКВ}$ при 1000 К - ($D_{Me^{2+}}^0 \cdot 10^9, m^2/c$).

Me^{2+}	$r_{Me^{2+}},$ нм	$D_{Me^{2+}}$ эксп.	$D_{Me^{2+}}^0$ по (3)	$D_{Me^{2+}}^{0'}$ по (3, 4)	$D_{Me^{2+}}'''$ по (5)	$D_{Me^{2+}}''$ [4]	$D_{Me^{2+}(K)}^0$ [1]
Mg^{2+}	0,074	4,8; 5,7	6,24	4,49	5,37	3,4	1,07
Ca^{2+}	0,104	1,86	4,44	3,82	3,8	4,2	0,98
Sr^{2+}	0,120	1,31	3,85	3,54	3,3	4,6	0,97
Ba^{2+}	0,138	0,96	3,35	3,28	2,9	5,0	0,94

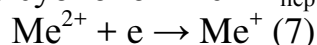
Из данных, приведённых в таблице 1 видно, что экспериментальные коэффициенты диффузии двухзарядных катионов описываемые уравнением (5), например $D_{Mg^{2+}}$, удовлетворительно согласуются с рассчитанными по (3) с поправкой на электростатическое взаимодействие (4) - $D_{Me^{2+}}^{0'}$. Это в общем отвечает трансляционному механизму диффузии катионов, испытывающих слабое и умеренное электростатическое взаимодействие с ионной структурой диффузионной среды [1]. Корреляционное уравнение из работы [5] в большей степени отражает роль заряда, и внутри группы Me^{2+} даёт результаты противоположные эксперименту. Так же очевидно, что и расчёт $D_{Me^{2+}(K)}^0$ не правомочен, т.к. диффузия комплексных анионов $[MeCl_4]^{2-}$ маловероятна из-за

их малой прочности. В то же время видно, что экспериментальные $D_{Ca^{2+}}$, $D_{Sr^{2+}}$ и $D_{Ba^{2+}}$ [2] сильно занижены, относительно прогнозных расчётов - $D_{Me}^{0'}$ и $D_{Me^{2+}}^{'''}$. Строение смешанных расплавов (K-Na)Cl_{эКВ} с MeCl₂ или MgCl₂ не имеет таких существенных отличий, которыми можно объяснить малые значения $D_{Me^{2+}}$ [2].

Такое отклонение очевидно связано со спецификой восстановления Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} из расплавов на жидкометаллических катодах, которую необходимо учитывать как при оценке коэффициентов диффузии Ca, Sr и Ba в жидких металлах, так и их ионов в расплавах [6]. Протеканию процесса (1) всегда предшествует восстановление катионов катодного металла, ток коррозии - i_k .



и перезаряда катионов Me^{2+} до субионов Me^+ - $i_{пер}$.



Таким образом процесс (1) протекает не от начального содержания Me^{2+} - C_2^0 , а от C_2^S - поверхностной концентрации Me^{2+} в конце реакции (7), протекающей в течении времени $\tau_{пер}$, которая рассчитывается по формуле

$$C_2^S = C_2^0 - (2i_{пер}^{0,5})(FD_{Me^{2+}}^{0,5} \tau^{0,5})^{-1} \quad (8)$$

Расчёт $D_{Me^{2+}}^{\Pi}$, с учётом перезаряда, следует проводить с использованием концентрации C_2^S , а не C_2^0 при переходном времени равном $(\tau - \tau_{пер})$

$$D_{Me^{2+}}^{\Pi} = i^2 (\tau - \tau_{пер}) (F \pi^{0,5} C_2^S)^2 \quad (9)$$

С учётом (2) и (9) поправочный коэффициент, учитывающий перезаряд (K^{Π}) описывается выражением

$$K^{\Pi} = D_{Me^{2+}}^{\Pi} \cdot D_{Me^{2+}}^{-1} = (C_2^0)^2 \cdot (C_2^S)^{-2} \cdot (\tau_2 - \tau_{пер}) \cdot \tau^{-1} \quad (10)$$

Следует учитывать, что $\tau_{пер} \ll \tau$, а согласно [1] между ними и концентрациями Me^{2+} справедливо соотношение

$$\tau_{пер}^{0,5} \cdot \tau^{-0,5} = 0,5(C_2^0 - C_2^S) \cdot (C_2^0)^{-1} \quad (11)$$

Так как оценить участок $\tau_{пер}$ на хронопотенциограмме не представляется возможным, то невозможно и оценить C_2^S для расчётов $D_{Me^{2+}}^{\Pi}$ по уравнению (9) или поправочный коэффициент K^{Π} по уравнению (10) при известной величине $D_{Me^{2+}}$, рассчитанной по уравнению (2).

В результате измерений коммутаторным методом катодной поляризации жидкого цинкового электрода в расплавах (K-Na)Cl_{эКВ} - 1,45 мол.% MeCl₂, т.е. того же состава, что применялся в работе [2], на катодных поляризационных кривых проявляются характеристические [6] участки с предельными токами процесса (6) - i_k , процесса (7) - $(i_{пер} + i_{кор})$ и процесса (1) - $i_{пр.д.}$.

Проявляющиеся на КПК значения $i_{пер}$ и $i_{пр.д.}$ по условиям поляризации описываются уравнениями стационарной диффузии Me^{2+} и отвечают достижению концентраций C_2^S и $C_2^0=0$ соответственно. При этом между ними выполняется соотношение

$$2i_{пер} \cdot i_{пр.д.}^{-1} = (C_2^0 - C_2^S)(C_2^0)^{-1} \quad (12)$$

Совместным решением (11) и (12) получаем выражение

$$\tau_{пер} \cdot \tau^{-1} = i_{пер}^2 \cdot i_{пр.д.}^{-2} \quad (13)$$

Подстановкой соответствующих величин из уравнений (12) и (13) в (10) получаем выражение для расчёта K^{Π} через значения $i_{пер}$ и $i_{пр.д.}$, полученные при поляризационных измерениях

$$K^{\Pi} = \frac{D_{Me^{2+}}^{\Pi}}{D_{Me^{2+}}} = \left(\frac{i_{пр.д.}}{i_{пр.д.} - 2i_{пер}} \right)^2 \cdot \left[1 - \left(\frac{i_{пер}}{i_{пр.д.}} \right)^2 \right] \quad (14)$$

Следует отметить, что при протекании только реакции (1) с участием Me^{2+} при, $n=2$, экспериментальные значения $i_{пр.д.}$ должно быть скорректировано на i_k и $i_{пер}$

$$i_{пр.д.}^p = i_{пр.д.} + i_{пер} - i_k \quad (15)$$

Результаты измерений поляризации жидкого цинкового катода в расплавах, содержащих 1,45 мол.% $CaCl_2$, $SrCl_2$ или $BaCl_2$, полученные импульсным гальваностатическим (коммутаторным) методом, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики катодных поляризационных кривых жидкого цинка в расплавах (K-Na)Cl – 1,45 мол % $MeCl_2$ при 1000 К.

Плотность тока, мА/см ²	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
$i_{пр.д.} Me^{2+}$	145±10	125±10	105±10
$i_{пер}$ для Me^{2+}	20±5	25±5	30±5
i_k	5±2	5±2	5±2
$i_{пр.д.}^p Me^{2+}$ по (15)	160±10	145±10	140±10

Коэффициенты K^{Π} , рассчитанные по (14, 15), с использованием данных таблице 2, для $D_{Ca^{2+}}^{\Pi}$, $D_{Sr^{2+}}^{\Pi}$ и $D_{Ba^{2+}}^{\Pi}$ составили 1,75±0,2; 2,3±0,4; 2,9±0,5, а значения коэффициентов диффузии - (2,8±0,5)·10⁻⁹; (3,0±0,5)·10⁻⁹; (3,3±0,5)·10⁻⁹ м²/с, соответственно. Полученные значения $D_{Me^{2+}}^{\Pi}$ удовлетворительно согласуются с рассчитанными по уравнениям (3, 4) и (5), что подтверждает необходимость учёта K^{Π} , а так же трансляционный механизм диффузии катионов Me^{2+} , сопровождающийся их электростатическим взаимодействием с расплавом.

Список литературы

1. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
2. Волкович А. В. // Расплавы. 1993. №2. С.43-46.
3. Смирнов М.В., Хохлов В.А., Антонов А.А. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. М.: Наука, 1979.
4. Комаров В.Е., Бородина Н.Н., Пахнутов И.А. // Электрохимия. 1968. Т.22. вып.4. С.478-482.

5. Мушкарин К. Г., Журавлёв В. И., Волкович А. В. // Успехи в химии и химической технологии: Сб.науч.тр. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. Т. XXX. №3. (172). С.56-58
6. Журавлёв В. И., Волкович А. В., Трофимов И. С. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т.52. вып.6. С.105-109.