

ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ЖИДКИХ КАТОДОВ К ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМ И ЩЕЛОЧНЫМ МЕТАЛЛАМ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© В. И. Журавлев, А. В. Волкович, Ю. Н. Жиркова, 2013

Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,

Новомосковск, Россия, k_tkiep@dialog.nirhtu.ru

Электрохимическое поведение щелочноземельных металлов (ЩЗМ – Me: Ca, Sr, Ba) и щелочных металлов (ЩМ – M: Na, K) в равновесных процессах на границе расплавленный солевой электролит – жидкий сплав определяется парциальными термодинамическими характеристиками указанных металлов в сплавах и их ионов в солевых расплавах при заданной температуре. Очевидно, что поведение каждого из компонентов солевого расплава (MeCl_2 , MCl) и сплава с жидким металлом (Ml) – Me-Ml , M-Me зависит от природы ЩЗМ, щм и легкоплавного электроположительного металла электрода. В качестве жидких металлов-растворителей (катодов) рассматривали Ml-Zn , Cd , Al , Ga , Sn , Pb , а также Bi , Sb . В качестве солевого электролита использовали смешанные расплавы хлоридов щм и ЩЗМ – $(\text{K-Na})\text{Cl}_{\text{э.кв.}}$ – 26 мол.% MeCl_2 , KCl – 26 мол.% MeCl_2 и KCl – 74 мол.% CaCl_2 – плавких выше температуры плавления Al (933 K) [1]. По совокупности известных требований, предъявляемых к солевым электролитам при электролизе с жидкими катодами они приемлемы в целом для получения сплавов Me-Ml , например при 973 K.

Рассмотрено термодинамическое обоснование избирательного выделения ЩЗМ при получении разбавленных жидких сплавов Me-Ml , содержащих до 5 мол.% щелочноземельных металлов. Ранее было показано, что в жидких растворах указанных выше металлов (анодах), содержащих до 5 мол.% ЩЗМ (или ЩМ) для активностей Me и M , выполняется закон Генри, а для активности Ml – закон Рауля. Изотермы потенциалов сплавов Me-Ml ($E_{\text{сп.1}}$) и M-Ml ($E_{\text{сп.2}}$) в заданном расплаве описываются в общем виде уравнением Нернста:

$$E_{\text{сп.1}} = E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Me}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{\text{Me}(\text{Ml})} - \frac{RT}{2F} \ln X_{\text{Me}(\text{Ml})}, (1)$$

$$E_{\text{сп.2}} = E_{\text{M}^{+}/\text{M}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{M}^{+}} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{M}(\text{Ml})} - \frac{RT}{F} \ln X_{\text{M}(\text{Ml})}. (2)$$

При совместном присутствии в сплаве Me и M его потенциал в этом же расплаве равен $E_{\text{сп}}$ и согласно [2] может быть описан через каждую из сосуществующих потенциалопределяющих реакций, то есть выполняется условие $E_{\text{сп}} = E_{\text{сп.1}} = E_{\text{сп.2}}$ [3]. Поскольку суммы трех первых слагаемых в уравнениях (1) и (2) являются в заданных условиях постоянными и равными величинам $E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}(\text{Ml})}^{P*}$ и $E_{\text{M}^{+}/\text{M}(\text{Ml})}^{P*}$, соответственно, то при любом из потенциалов сплава ($E_{\text{сп}}$) справедливо постоянство отношения

$$K_{\text{Ml,Me/M}}^{\text{изб.}} = \frac{\sqrt{X_{\text{Me}}}}{X_{\text{M}}}. (3)$$

Величина $K_{\text{Ml,Me/M}}^{\text{изб}}$ – константа избирательности металла катода Мl к ЩЗМ относительно щм, определяется совместным решением уравнений (1) и (2).

$$\ln K_{\text{Ml,Me/M}}^{\text{изб}} = \frac{F}{RT} (E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me(Ml)}}^{P*} - E_{\text{M}^{+}/\text{M(Ml)}}^{P*}). (4)$$

Показатель избирательности жидкого металла катода Мl к ЩЗМ относительно ЩМ в равновесном процессе образования сплава Ме-М-(Мl) – $\theta'_{\text{Ml,Me/M}} = X_{\text{Me}} \cdot X_{\text{M}}^{-1}$ введен на основании совместного решения (1) и (2), аналогично коэффициенту разделения θ' , предложенному автором работы [3], с той разницей, что в большой массе солевого расплава с высоким содержанием MeCl_2 и MCl (по сравнению с массой разбавленного жидкого сплава) изменениями концентрации (активности) ионов Me^{2+} и M^{+} в процессе получения сплавов можно пренебречь.

$$\ln \theta'_{\text{Ml,Me/M}} = \frac{F}{RT} (2E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me(Ml)}}^{P*} - E_{\text{M}^{+}/\text{M(Ml)}}^{P*} - E_{\text{сп.}}). (5)$$

$$\theta'_{\text{Ml,Me/M}} = K_{\text{Ml,Me/M}}^{\text{изб}} \cdot \sqrt{X_{\text{Me(Ml)}}}. (6)$$

Расчет $K_{\text{Ml,Me/M}}^{\text{изб}}$ по формуле (4) для сплавов Ме-Na-(Zn) при 973 К в расплавах $(\text{K-Na})\text{Cl}_{\text{э.кв.}}$ – 26 мол.% BaCl_2 , SrCl_2 или CaCl_2 с учетом экспериментальных данных о $E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me(Zn)}}^{P*}$ и расчетных о $E_{\text{Na}^{+}/\text{Na(Zn)}}^{P*}$ дает значения констант избирательности 480; 570; 970 для Ba/Na; Sr/Na; Ca/Na соответственно. Значения показателя избирательности зависят от состава сплава ($\sqrt{X_{\text{Me}}}$), как видно из уравнения (6), или от его равновесного потенциала ($E_{\text{сп.}}$) – при использовании уравнения (5). Для разбавленных сплавов Ме-Na-(Zn) с равным содержанием Ме в жидкой фазе ($X_{\text{Me}} = 2 \cdot 10^{-3}$ мол. доли) при 973 К, что отвечает растворимости бария в цинке, величины показателя избирательности цинка $X_{\text{Me}}/X_{\text{Na}}$ составляют 22; 26; 41 для Ba/Na; Sr/Na; Ca/Na соответственно.

При увеличении содержания ЩЗМ в сплаве, например Ca в жидком сплаве Ca-Na-Zn, на порядок (до $2 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.) величина $\theta'_{\text{Zn,Ca/Na}}$ возрастает от 41 до 130, что отвечает и возрастанию равновесного содержания натрия в сплаве от $4,9 \cdot 10^{-5}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ мол. доли.

На галлиевом электроде в том же кальцийсодержащем расплаве $K_{\text{Ga,Ca/Na}}^{\text{изб}} = 160$. При $X_{\text{Ca}} = 0,02$ мол. доли величина $\theta'_{\text{Ga,Ca/Na}} = 23$, а $X_{\text{Na(Ga)}} = 9 \cdot 10^{-4}$ мол. доли. Константы избирательности к паре Ме/Na для других жидких металлов-катодов уменьшаются в ряду $\text{Zn} > \text{Ga} > \text{Sn} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Bi} > \text{Sb}$. При этом на Bi и особенно на Sb электродах, в разбавленных по ЩЗМ сплавах ($X_{\text{Me}} = 2 \cdot 10^{-3}$ мол. доли) доля натрия в 3 и 30 раз соответственно больше доли кальция и в 10–200 раз больше доли стронция в соответствующих сплавах, что свидетельствует об отсутствии избирательности у данных металлов к ЩЗМ относительно натрия. Такая закономерность связана с наиболее сильно выраженным межчастичным взаимодействием натрия с висмутом и сурьмой по сравнению со взаимодействием с другими жидкими металлами, особенно цинком.

Известно, что процессы электролитического выделения металлов из солевых расплавов на жидкометаллических катодах сопровождаются, как правило, только концентрационной поляризацией, а текущие потенциалы сплавов можно рассматривать как «квазиравновесные» при их описании уравнением Нернста через поверхностные активности компонентов в контактирующих жидких фазах. С учетом этого при поляризации сплава Ме-М- (Мl) с конечным содержанием X_{Me} , которому отвечает равновесный потенциал $E_{сп}$ при условии, что общая катодная поляризация равна ΔE_{κ}^i при некоторой плотности тока $i_{\kappa} < i_{пр.диф.}$, показатель избирательности в кинетических условиях $\theta_{Мl, Ме/М}^{(i)}$ меньше чем $\theta'_{Мl, Ме/М}$, рассчитанный при потенциале $E_{сп}$, при X_{Me} :

$$\ln \frac{\theta_{Мl, Мl/М}^{(i)}}{\theta'_{Мl, Мl/М}} = \frac{F}{RT} \cdot \Delta E_{\kappa}^i. (7)$$

Так, например, при $i = 0,9 i_{пр.диф.}$ величина ΔE_{κ}^i составляет около $-0,1$ В (при 973 К). Значение X_{Me}/X_{Na} за счет такой поляризации уменьшается в 3,3 раза за счет соответствующего обогащения сплава натрием. В то же время при ведении процесса при $i_{\kappa} = 0,1 i_{пр.диф.}$, что приемлемо в концентрированном расплаве, $\theta_{Мl, Ме/М}^{(i)}$ составляет 95 % от рассчитанного для равновесных условий, что отвечает увеличению содержания натрия в сплаве только на 5 %. Таким образом термодинамическая оценка избирательности жидких металлов-катодов позволяет прогнозировать составы разбавленных сплавов щелочноземельных металлов как в равновесных, так и кинетических условиях при известных параметрах электролиза заданного расплава.

Список литературы

1. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Диаграммы плавкости хлоридных систем : справочник. Л.: Химия, 1972. 384 с.
2. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в разбавленных хлоридах. М. : Наука, 1973. 247 с.
3. Лебедев В. А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993. 232 с.