

**В. В. Карпов, В. А. Волкович,
И. Б. Половов, О. И. Ребрин**

*Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: polovov@dpt.ustu.ru*

Определение растворимости хлоридов переходных *d*-элементов в хлоралюминатных расплавах

Представлены результаты выполненных исследований по определению растворимости в расплавах на основе $KCl-AlCl_3$ хлоридных соединений ряда переходных *d*-элементов (Ni, Cr, Mo, Fe). Изучено влияние мольного отношения $KCl : AlCl_3$ и температуры на растворимость хлоридов исследуемых металлов в хлоралюминатных расплавах. Показано, что растворимость хлорида молибдена в расплавах $KCl-AlCl_3$ снижается по мере обогащения расплава по $AlCl_3$ (иногда величина растворимости уменьшается на порядок). Растворимость хлорида никеля имеет V-образную зависимость от мольного отношения $K : Al$ с минимумом в области мольных отношений $K : Al$ несколько ниже единицы. Разница в растворимости $NiCl_2$ в расплавах различного состава может достигать двух порядков. Растворимость хлоридов хрома и железа, наоборот, имеет максимум в области эквимолярного состава $KCl-AlCl_3$, снижаясь как при увеличении, так и при уменьшении мольного отношения $K : Al$.

© Карпов В. В., Волкович В. А., Половов, Ребрин О. И., 2014

Введение

Невысокие температуры плавления бинарных смесей $KCl-AlCl_3$ обуславливают привлекательность использования хлоралюминатных расплавов для получения и рафинирования ряда переходных металлов, таких как никель, хром, железо, молибден и т. д. Также низкоплавкие хлоралюминатные электролиты представляют интерес для использования в качестве теплоносителя второго контура жидко-солевых ядерно-энергетических уста-

новок. Однако внедрение новых электрохимических и ядерных технологий сдерживает отсутствие данных о физико-химических свойствах хлоридов переходных металлов, в частности их растворимости в расплавленных хлоралюминатах при различных условиях.

Целью настоящей работы явилось определение растворимости хлоридов переходных металлов в расплавах на основе

KCl-AlCl₃ в зависимости от состава электролита (молярного отношения K : Al) и температуры (350 и 500 °С). Были исследованы процессы растворения хлоридов никеля, хрома, молибдена и железа.

Имеющиеся в литературе сведения о растворимости хлористых соединений переходных элементов и влиянии внешних факторов на данный процесс в хлоралюминатных расплавах весьма ограничены.

В отношении никеля [1, 2] отмечена очень низкая растворимость его хлорида в хлоралюминатных щелочных расплавах. Так, при строго эквимолярном соотношении хлоридов алюминия и калия в интервале температур 175–210 °С растворимость NiCl₂ составляет $1,14 \cdot 10^{-2}$ г/л. Однако при невысоком избыточном по отношению к эквимолярному составу содержании трихлорида алюминия, равному 0,02 г/л, растворимость NiCl₂ повышается до 1,3 г/л. Также было установлено [2, 3], что введение в эквимолярный расплав KCl-AlCl₃ избытка хлорида калия в количестве, несколько превышающем стехиометрически необходимое для образования двойного хлорида M₂MeCl₄ (M – щелочной металл,

Me – никель), приводит к растворению хлорида переходного металла. К такому же эффекту приводит повышение температуры до 700 °С. В случае никеля [1, 2] эксперименты выполняли в относительно разбавленных расплавах, содержащих около 0,13 г/л NiCl₂. Для более концентрированных по хлориду никеля расплавов его растворимость будет определяться диаграммой состояния хлоридов калия, алюминия и никеля, т. е. температурой и количеством избыточного хлорида калия.

Растворимость хлорида железа (III) в NaAlCl₄ изменяется в интервале температур 200–500 °С от 0,2 до 0,4 масс. % [4].

О растворимости хлористых соединений других интересующих элементов в хлоралюминатных расплавах можно судить лишь косвенно, например, по диаграммам плавкости систем [5].

Исходя из литературных данных, можно справедливо предположить, что хлориды переходных металлов имеют определенную растворимость в хлоралюминатных расплавах, зависящую от температуры и состава электролита и при изменении этих параметров могут выделяться из расплавов в виде твердой фазы (шламов).

Методика выполнения экспериментов

Для приготовления рабочего электролита компоненты смешивали, помещали в пробирку из кварца, которую закрывали пробкой с капиллярами для отбора проб расплава. Ячейку вакуумировали, заполняли аргоном и помещали в печь сопротивления, предварительно разогретую до необходимой температуры. После расплавления компонентов расплав перемешивали

и выдерживали в течение 4–6 часов, время от времени перемешивая. Затем расплаву давали отстояться и отбирали пробу электролита, не содержащего шламовой фракции. Пробоотбор осуществляли без нарушения герметичности ячейки. В образцах замороженных расплавов далее аналитически определяли содержание алюминия, калия и исследуемого элемента.

Результаты и их обсуждение

Зависимость растворимости хлорида никеля от состава хлоралюминатного расплава представлена на рис. 1. В целом следует отметить, что хлорид никеля обладает относительно невысокой растворимостью в расплаве. При обеих температурах зависимость растворимости от состава расплава имеет экстремальную зависимость, что согласуется с описанными в литературе тенденциями [1, 2].

Минимум растворимости (<0,02 масс. % NiCl_2) достигается при мольном соотношении К : Al около 0,92 (350 °С) и 0,97 (500 °С). В расплавах, богатых по хлориду алюминия, растворимость NiCl_2 слабо зависит от температуры и составляет 0,1–0,3 масс. % при мольном соотношении К : Al = 0,7–0,8, снижаясь до 0,02 масс. % при мольном соотношении К : Al = 0,92–0,97. При дальнейшем увеличении мольного отношения К : Al растворимость хлорида никеля возрастает до 1,1 мас. % при 350 °С и до 0,1 масс. % при 500 °С.

Повышение растворимости при введении хлорида калия, по всей видимости, обусловлено образованием

тетрахлороникелат-ионов NiCl_4^{2-} . В расплавах, содержащих значительный избыток хлорида алюминия, никель координирован с хлороалюминат-ионами и присутствует в виде шестикоординированных групп NiCl_6^{4-} в составе соединения « $\text{Ni}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ », по аналогии с растворами хлорида никеля в расплаве индивидуального хлорида алюминия [6].

В области составов с мольным соотношением К : Al < 1 растворимость хлорида никеля несколько возрастает с повышением температуры, а в области составов с мольным соотношением К : Al > 1 растворимость хлорида никеля с ростом температуры значительно снижается.

Результаты измерения растворимости хлорида молибдена от состава электролита представлены на рис. 2. Растворимость хлорида молибдена в расплавах при соотношении К : Al менее 0,95 невелика (составляет 0,015–0,03 масс. % в расчете на MoCl_3) и слабо зависит от температуры и состава расплава. С повышением содержания KCl растворимость хлорида молибдена (III) возраста-

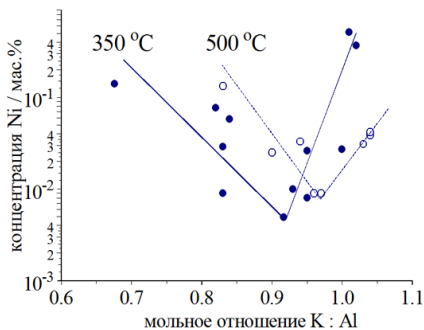


Рис. 1. Растворимость хлорида никеля в расплаве KCl-AlCl_3 при 350 и 500 °С

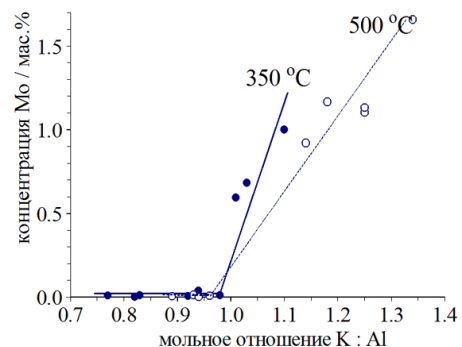


Рис. 2. Растворимость хлорида молибдена в расплаве KCl-AlCl_3 при 350 и 500 °С

ет и при соотношении $K : Al$ около 1,1–1,4 достигает 2,1 масс. % при 350 °С и 1,7 масс. % при 500 °С.

Характер кривых растворимости (рис. 2) указывает, что растворение хлорида молибдена происходит за счет образования комплексных хлоридных ионов.

Растворимость хлорида железа в хлоралюминатном расплаве определяется растворимостью двойных хлоридов $KFeCl_3$ и K_2FeCl_4 , имеющих относительно высокие температуры плавления (399–406 и 374–380 °С соответственно). Данные, полученные в экспериментах по определению растворимости хлорида железа, представлены на рис. 3. Видно, что растворимость хлорида железа довольно велика и имеет экстремальную зависимость

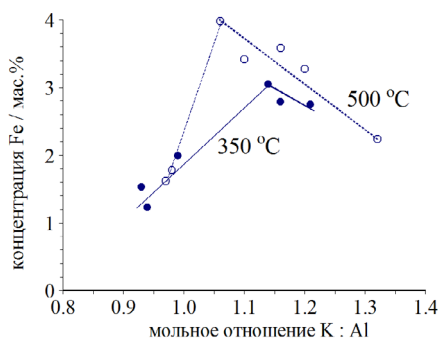


Рис. 3. Растворимость хлорида железа в расплаве $KCl-AlCl_3$ при 350 и 500 °С

от состава электролита.

Растворимость хлорида хрома (II) в расплаве $KCl-AlCl_3$ имеет сложную зависимость от состава электролита (рис. 4). При мольных отношениях $K : Al < 0,9$ она невелика, довольно слабо зависит от состава расплава и составляет менее 0,01 масс. % (в расчете на $CrCl_2$).

При дальнейшем увеличении содержания KCl в электролите растворимость хлорида хрома начинает возрастать, достигая максимума при соотношении $K : Al$ около единицы, после чего проявляет тенденцию к снижению, особенно ярко выраженную при 500 °С. Тем не менее даже максимальная растворимость хлорида хрома незначительна и составляет менее 0,36 масс. % (в расчете на $CrCl_2$).

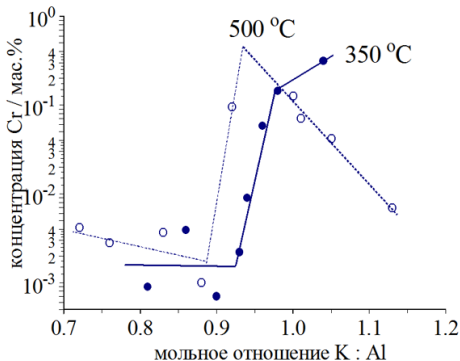


Рис. 4. Растворимость хлорида хрома в расплаве $KCl-AlCl_3$ при 350 и 500 °С

Выводы

При организации процесса получения и рафинирования ряда переходных металлов в хлоралюминатных электролитах следует учитывать то, что некоторые хлористые соединения обладают ограниченной

растворимостью в подобных средах. Так, например, растворимость хлорида молибдена в расплавах $KCl-AlCl_3$ снижается по мере обогащения расплава по $AlCl_3$, (иногда величина растворимости уменьшается

на порядок). Растворимость хлорида никеля имеет V-образную зависимость от мольного отношения $K : Al$ с минимумом в области мольных отношений $K : Al$ несколько ниже единицы. Разница в растворимости $NiCl_2$ в расплавах различного состава может достигать двух

порядков. Растворимость хлоридов хрома и железа, наоборот, имеет максимум в области эквимольного состава $KCl-AlCl_3$, снижаясь как при увеличении, так и при уменьшении мольного отношения $K : Al$.

1. Gilbert B., Osteryoung R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 2725.
2. Brynestad J., Smith G. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3198.
3. Oye H. A., Gruen D. M. *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1173.
4. Sandler R. A., Larionov A. A. *Russ. J. Appl. Chem.*, 1984, 10, 2375 [Сандлер Р. А., Ларионов А. А. // *ЖПХ*. 1984. Т. 10. С. 2375].
5. *Chart fusion salt systems. Triple systems*. Red. Posypaiko V. I., Alekseeva E. A. Chemistry, Moscow, 1977, 328 p. [*Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы*. под ред. Посыпайко В. И., Алексеевой Е. А. Москва: Химия, 1977, 328 с.].
6. Oye H.A., Gruen D.M. *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 836.



V. V. Karpov, V. A. Volkovich,
I. B. Polovov, O. I. Rebrin

Ural Federal University,
19, Mira street, 620002, Ekaterinburg.
E-mail: polovov@dpt.ustu.ru

Determination of solubility of chlorides of *d*-elements in chloroaluminate melts

Solubility of several transition metal chlorides ($NiCl_2$, $CrCl_2$, $MoCl_3$, $FeCl_2$) was measured in $KCl-AlCl_3$ based melts. It was found that the solubility of studied metal chlorides depends on $K : Al$ mole ratio. $MoCl_3$ solubility decreases with increasing $AlCl_3$ content. Solubility of $CrCl_2$ and $FeCl_2$ reaches maximum at $K : Al$ ratio of 1 and decreases when this ratio either decreases or increases. The dependence of $NiCl_2$ solubility on $K : Al$ mole ratio is V-shaped with the maximum near 0.9–0.95. The effect of temperature on solubility of transition metal chlorides in $KCl-AlCl_3$ melts was also investigated. Increasing temperature does not alter the character of «solubility – $K : Al$ mole ratio» dependences.