

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ TiF_6^{2-} В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В. И. Тараненко, В. И. Шаповал, В. В. Нерубашенко

Внедрение в промышленность первичного процесса электролитического получения титана из расплавленных хлоридных и хлоридно-фторидных систем требует создания современной технологии. Важную роль в этом процессе играет влияние состава электролита и возможных примесей на скорость восстановления титана и качество продукта.

Ранее обсуждалась перспективность электролиза титана из хлоридно-фторидных расплавов $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6$ и $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}$ —

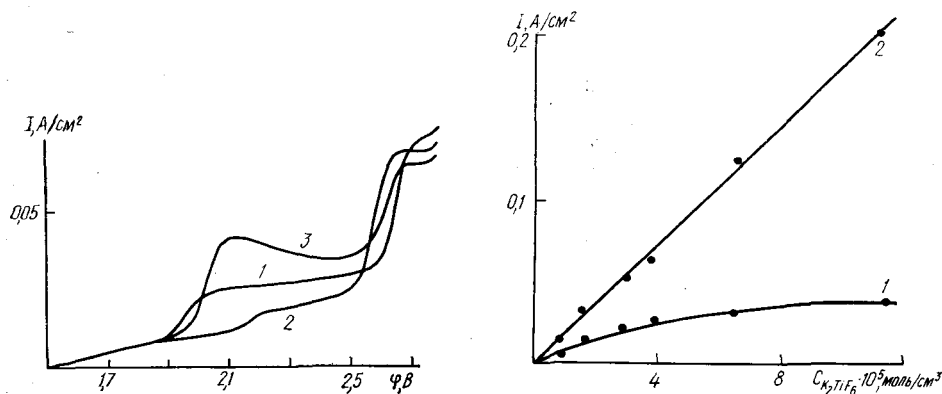


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика восстановления TiF_6^{2-} в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6$ ($3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) (1), с добавками NaF ($6 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) (2) и MgCl_2 ($6 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) (3).

Рис. 2. Концентрационная зависимость предельных токов перезаряда (1) и восстановления TiF_6^{2-} до металла (2) в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$.

TiCl_4 [1, 2]. Литературные данные о механизме протекания процессов восстановления четырехвалентного титана в хлоридно-фторидных расплавах достаточно противоречивы. Принято было считать [3—6], что восстановление TiF_6^{2-} протекает стадийно через реакцию перезаряда $\text{TiF}_6^{2-} + e \rightarrow \text{TiF}_6^{3-}$. На второй стадии TiF_6^{3-} восстанавливается до металла [4]. Рассматривали возможность восстановления фтортитаната до Ti в результате вторичной реакции со щелочным металлом [5, 7]. Предполагали и возможность одностадийного электрохимического восстановления TiF_6^{2-} до металла [8].

Необходимо было исследовать кинетику и механизм восстановления K_2TiF_6 в хлоридном расплаве, изучить влияние состава электролита на форму и существование электроактивных частиц.

Восстановление TiF_6^{2-} исследовали на фоне расплава $\text{KCl}-\text{NaCl}$ (1:1) при 700° на электродах из платины и стеклоуглерода. Опыты проводили в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере очищенного и обезвоженного аргона. Контейнером для расплава и одновременно анодом служил тигель из стеклоуглерода СУ-2000. Электрод сравнения — C , $\text{Cl}_2/\text{KCl}-\text{NaCl}$ (1:1). Вольт-амперные измерения осуществляли с помощью потенциостата П-5848 в диапазоне разверток потенциала 4—80 мВ/с.

В широком диапазоне $C_{\text{K}_2\text{TiF}_6}$ восстановление TiF_6^{2-} характеризуется двумя волнами на $I-\varphi$ -кривой (рис. 1). Предельный ток первой волны слабо зависит от концентрации K_2TiF_6 и при $C_{\text{K}_2\text{TiF}_6} > 10 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ практически остается постоянным (рис. 2). Для второй волны при $C_{\text{K}_2\text{TiF}_6} = 2,1 \div 36,5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ наблюдается пропорциональная зависимость между $C_{\text{K}_2\text{TiF}_6}$ и I_d : $I_d = 1,8 \cdot 10^3 \cdot C_{\text{K}_2\text{TiF}_6}$ (А/см²). Диффузионная постоянная

процесса $\kappa = I_d/nFc$ составляет $\sim 4,5 \cdot 10^{-3}$ см/с при скорости поляризации 0,08 В/с. Вольт-амперные кривые, снятые в условиях стационарной поляризации, имеют недостаточную воспроизводимость. Оба процесса протекают необратимо. Произведение αn_α для первого процесса стремится к 1, для второго — к 2.

Незначительное изменение плотности предельного тока первой стадии электровосстановления фтортитаната с концентрацией свидетельствует о том, что скорость электродного процесса лимитируется не диффузией электроактивных частиц, а кинетикой их образования. Такое предположение подтверждается и отсутствием полярографических пиков при съемке I — φ -кривой в нестационарных условиях поляризации и появлением волны только при $C_{K_2TiF_6} > 1 \cdot 10^{-5}$ моль/см³.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют предполагать, что в изучаемой системе при потенциалах образования первой волны непосредственное электрохимическое восстановление фтортитаната не происходит. Электрохимически активная частица образуется в результате протекания предшествующей реакции, скорость которой лимитирует кинетику процесса в целом. В качестве такой реакции можно рассмотреть возможную диссоциацию фторидного комплекса:



На существование таких равновесий в хлоридных расплавах, содержащих фтортитанаты или фторцирконаты, указано в работах [9, 10]. Равновесие (1) устанавливается с конечной скоростью и предшествует переносу заряда:



Концентрацию электроактивных частиц TiF_6^{x-2} определяют константой равновесия реакции (1):

$$K = \frac{[TiF_6^{2-}]}{[TiF_6^{x-2}][F^-]^x}; \quad (3)$$

в рассматриваемой схеме восстановления фтортитаната (1), (2) она требует постоянства концентрации фтор-иона.

Изменение C_{F^-} должно вызывать соответствующее ускорение или подавление реакции (1), что приводит к изменению предельного тока и положения первой волны.

Увеличение основности расплава $KCl-NaCl-K_2TiF_6$ прибавлением фтор-иона (в виде NaF) вызывает смещение первой волны в область более электроотрицательных потенциалов с одновременным уменьшением величины предельного тока (см. рис. 1). Эти эффекты особенно значительны при большом избытке фтор-иона. Для мольно- долевого соотношения $[TiF_6^{2-}] : [F^-] = 1 : 100$ потенциал полуволны сдвигается на 0,3—0,35 В, а высота волны уменьшается примерно в три раза по сравнению с расплавом, содержащем только K_2TiF_6 .

Анализ экспериментальных вольт-амперных кривых, снятых при скорости поляризации 80 мВ/с, показывает, что процесс восстановления комплекса TiF_6^{2-} носит необратимый характер. Разница потенциалов пика φ_p и полупика $\varphi_{p/2}$ в данном случае удовлетворительно подчиняется критерию необратимости:

$$\varphi_{p/2} - \varphi_p = 1,85 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \quad (\alpha n_\alpha = 1). \quad (4)$$

При этом должна наблюдаться линейная зависимость смещения потенциала пика (или потенциала полупика) от логарифма концентрации ионов фтора. В этом случае

$$\frac{d\varphi_{p/2}}{d \lg [F^-]} = 2,3x \frac{RT}{\alpha n_\alpha F}, \quad (5)$$

где x — показатель, характеризующий стехиометрию процесса диссоциации комплекса TiF_6^{2-} , определенный из наклона графика в координатах $d\varphi_{p/2} - d \lg [\text{F}^-]$ составляет ~ 2 . Это означает, что диссоциация TiF_6^{2-} протекает по реакции



В таком случае TiF_4 является электроактивной формой, восстанавливающейся на катоде с участием двух электронов:



TiF_4^{2-} взаимодействует с катионами растворителя, образуя труднорастворимые в расплаве фтористые соединения двухвалентного титана.

Предположение о диссоциации TiF_6^{2-} в хлоридном расплаве подтверждается уменьшением предельных токов обеих волн во времени или при вакуумировании ячейки. При $C_{\text{K, TiF}_4} = 3 \div 5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ высота волны уменьшается более, чем в два раза после 6—8-часовой выдержки расплава. Очевидно, это обусловлено заметной летучестью тетрафторида титана из хлоридного расплава. При потенциале $-0,8$ В был проведен длительный электролиз. Химический и рентгенофазовый анализ полученного продукта свидетельствует об образовании фтористого соединения двухвалентного титана [11]. С другой стороны, увеличение кислотности расплава, содержащего фтортитанат, должно ускорить реакцию его диссоциации. Введение в расплав катионов щелочно-земельных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) в виде их хлоридов приводит к увеличению предельного тока первой волны и незначительному смещению ее в область более электроположительных потенциалов (см. рис. 1).

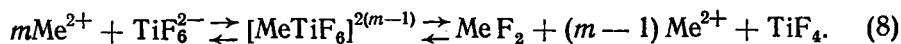
Влияние добавок на диссоциацию TiF_6^{2-} при соотношении $[\text{TiF}_6^{2-}] : [\text{Me}^{2+}] = \text{const}$ различно и обусловлено индивидуальными кислотными свойствами применяемых катионов.

Прибавление кислоты в расплав $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$ с заданной концентрацией K_2TiF_6 вызывает увеличение предельного тока перезаряда $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(II)}$. Максимальное значение достигается при соотношении $[\text{TiF}_6^{2-}] : [\text{Me}^{2+}] \approx 1:2$. $I_{\text{н макс}}$ в три-четыре раза выше $I_{\text{н}}$ для расплава $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$. Дальнейшее увеличение концентрации катионов кальция и магния приводит к постепенному подавлению процесса перезаряда: при соотношении $[\text{Me}^{2+}] : [\text{TiF}_6^{2-}] > 5$ высота волны не изменяется, однако она меньше, чем для «чистого» расплава. Прибавление к расплаву с соотношением $[\text{Mg}^{2+}] : [\text{TiF}_6^{2-}] = 2$ фтор-иона вызывает уменьшение $I_{\text{н}}$. При мольно-довольном отношении $[\text{F}^-] : [\text{Mg}^{2+}] > 2$ высота волны стабилизируется.

Влияние кислот на процесс непосредственного электровосстановления TiF_6^{2-} до металла имеет иной характер (рис. 3). Mg^{2+} , Ca^{2+} подавляют процесс. Причем малые концентрации ($[\text{Me}^{2+}] : [\text{TiF}_6^{2-}] < 2$) существенно снижают скорость восстановления TiF_6^{2-} . Дальнейший рост $[\text{Me}^{2+}]$ в меньшей степени влияет на кинетику процесса восстановления. Процесс стабилизируется при больших избытках кислоты ($[\text{Me}^{2+}] : [\text{TiF}_6^{2-}] > 10$); $I_{\text{д}}$ в этих условиях в два-три раза меньше $I_{\text{д}}$ для «чистого» расплава. Прибавление Ca^{2+} в расплав вызывает также смещение потенциалов реакции восстановления TiF_6^{2-} в область более электроотрицательных потенциалов.

В соизмеримых с фтортитанатом концентрациях действие кислот типа катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} связано, вероятно, с тем, что гексафтортитанатный комплекс TiF_6^{2-} может существовать в расплаве в виде октаэдра [12]. Катионы металлов, взаимодействуя с фтором, находящимся в вершинах октаэдра, растягивают его и увеличивают скорость его диссоциации с образованием тетрафторида титана. В этом случае реакция

протекает с участием катионизированных комплексов по возможной схеме:



Избыток катионов сдвигает равновесие (8) влево и подавляет процесс. Равновесие устанавливается с конечной скоростью и лимитирует процесс (7) восстановления тетрафторида. Взаимодействие фторидного комплекса двухвалентного титана с катионами растворителя приводит к образованию фторидных соединений двухвалентного титана типа

$\text{Me}_x\text{TiF}_{x+2}$, обладающих ограниченной растворимостью в хлоридном расплаве [13].

Учитывая летучесть TiF_4 , можно объяснить уменьшение предельного тока восстановления TiF_6^{2-} до металла, поскольку общая концентрация TiF_6^{2-} в расплаве со временем и с ростом концентрации Me^{2+} уменьшается. С другой стороны, снижение скорости восстановления фтортитаната может

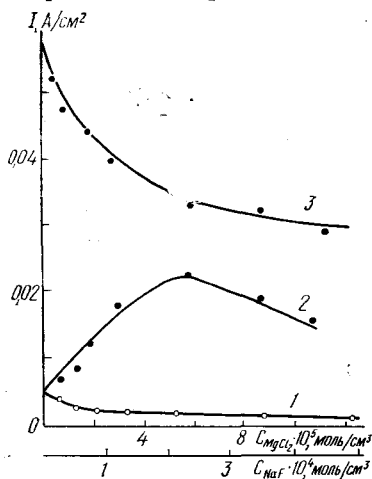


Рис. 3. Влияние кислотно-основных свойств расплава на скорость перезаряда (1, 2) и восстановления TiF_6^{2-} до металла (3): 1 — NaF ; 2, 3 — $\text{MgCl}_2 \cdot C_{\text{K}_2\text{TiF}_6} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³.

быть обусловлено и увеличением размеров катионизированных комплексов $[\text{MeTiF}_6]^{2(m-1)-}$ с более медленной скоростью их массопереноса.

Таким образом, в хлоридном расплаве возможно существование фтортитанатного комплекса в двух формах. Реакции восстановления до металла предшествует стадия перезаряда четырехвалентного титана с образованием труднорастворимых фторидных соединений двухвалентного титана. На реакцию перезаряда существенное влияние оказывают кислотно-основные свойства расплава. Поэтому становится очевидным требование к повышенной чистоте расплава, то есть к минимальному содержанию в электролите катионов щелочно-земельных металлов. Присутствие последних в соизмеримых с фтортитанатом концентрациях не только снижает скорость восстановления фтортитаната до металла, но и ухудшает качество последнего, катализируя процессы перезаряда $\text{Ti (IV)} \rightarrow \text{Ti (II)}$ с образованием фторидов двухвалентного титана, отделение которых от основного катодного продукта затруднено.

1. Иванов А. И., Суходский В. А. Электролитическое получение титана.— М.: ЦИИН-цветмет, 1961.— 113 с.
2. Бескин А. Л. Технология и оборудование производства титана и магния за рубежом.— М., 1978.— 39 с.
3. Drossbach P. Zur Kenntnis des Electrolyte geschmolzener fluoride und Doppel-fluoride.— Z. Electrochem., 1954, 58, N 9, S. 686—697.
4. Смирнов М. В., Цювкина Л. А. Катодные процессы при электролизе солевых расплавов, содержащих титан.— Изв. СО АН СССР, 1959, № 10, с. 74—86.
5. Wurm J. G., Grovel L., Potvin R. J. A. The mechanism of titanium production by electrolysis of fused halide baths containing titanium salts.— J. Electrochem. Soc., 1957, 104, N 5, p. 301—308.
6. Vytlacil R., Neckel A. Electrochemische Untersuchungen zur Reduction von Ti(IV) im Schmelz system $\text{NaCl-K}_2\text{TiF}_6$.— Metall, 1980, 34, N 6, S. 538—541.
7. Mechanism of the electrolytic deposition of titanium / J. O'M. Bockris, G. J. Hills, J. A. Menzies, L. Young.— Nature, 1956, 178, N 4534, p. 654.
8. Авалиани А. Ш., Цуклаури О. И., Двали Н. В. Катодное восстановление TiF_6^{2-} на фоне расплава KCl-NaCl в потенциодинамическом режиме поляризации.— В кн.: Катодные процессы в ионных расплавах. Тбилиси: Мицнереба, 1979, с. 7—40.
9. Electrical conductance of the LiCl-KCl eutectic melt containing halides and alkali titanium fluorides as solutes / G. J. Janz, C. T. Brown, H. J. Gardner, C. Solomons.— J. Phys. Chem., 1958, 62, N 12, p. 1479—1482.

10. Шейко И. Н., Городыский А. В., Кузьмович В. В. Полярографирование расплавленных систем, содержащих соединения циркония.— Укр. хим. журн., 1961, 27, № 6, с. 767—770.
11. Фторидные соединения двухвалентного титана (II) в хлоридно-фторидных расплавах / В. И. Шаповал, В. И. Тараненко, Н. В. Нерубашенко, Л. Л. Кайданович.— Там же, 1982, 48, № 9, с. 926—929.
12. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей.— Киев: Наук. думка, 1977.— 223 с.
13. Смирнов М. В., Логинов Н. А., Циокина Л. А. Поведение и равновесные потенциалы титана в смешанных фторидно-хлоридных расплавах.— Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР, 1961, вып. 2, с. 29—40.

Ин-т общ. и неорг. химии АН УССР,
Киев

Поступила 24.05.84

УДК 621.357.1:669.437

ЭЛЕКТРОЛИЗ ХЛОРИДА СВИНЦА С ПРИМЕНЕНИЕМ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДА

А. А. Омельчук, В. Г. Будник

Электролиз расплавов с применением твердых биполярных электродов характеризуется высокими выходами металлов по току и хорошо зарекомендовал себя при получении алюминия из расплавленных хлоридов [1]. По-видимому, это один из наиболее перспективных методов выделения металлов из расплавленных солей. Однако, несмотря на высокую эффективность работы электролизеров с биполярными электродами, в литературе отсутствует исчерпывающая информация относительно характеристик и режимов их эксплуатации, применимости для

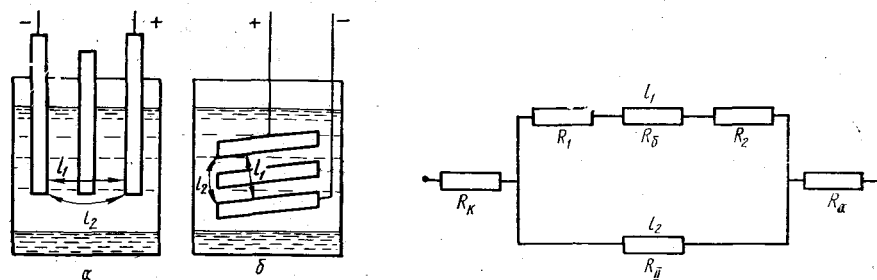


Рис. 1. Схема электролизеров с вертикальным (а) и горизонтальным (б) расположением биполярного электрода.

Рис. 2. Эквивалентная схема электролизера с биполярным электродом: R_k , R_a , R_3 — сопротивление катода, биполярного электрода и анода; R_1 , R_2 — сопротивление электролита между электродами вдоль пути L_1 ; R_{11} — сопротивление электролита в зазоре между торцами электродов и стенками электролизера вдоль пути L_2 .

получения различных цветных металлов. Цель настоящей работы — исследовать выделение свинца из хлоридных расплавов в электролизерах с твердыми биполярными электродами, установить влияние условий электролиза на выход металла по току.

Существует два типа электролизеров — с горизонтальным и вертикальным расположением электродов. В связи с этим были испытаны обе конструкции электролизных ванн. В качестве материала электродов использовали графит. Схема электролизеров приведена на рис. 1. Емкостью для расплава-электролита и выделяющегося в процессе электролиза свинца служил цилиндрический кварцевый стакан. В электролизной ванне с вертикальным расположением электродов ширина биполярного электрода была равна внутреннему диаметру стакана, расстоя-