

УДК 544.62-65; 544.6.018; 544.034

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДОВ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ $\text{CaCl}_2$

© Ю.П. Зайков, Н.И. Шуров, А.П. Храмов, А.В. Суздальцев, В.А. Ковров

*Ключевые слова:* электрохимия расплавов;  $\text{CaCl}_2$ ; электродные процессы; инертный электрод; восстановление оксидов.

Приводятся экспериментальные данные относительно механизмов и кинетики электродных процессов, протекающих при электролизе расплава  $\text{CaCl}_2$ . Из анализа данных делаются выводы, представляющие интерес для разработки физико-химических основ новой технологии получения металлов и сплавов из оксидов при электролизе расплавов на основе  $\text{CaCl}_2$  с использованием инертных электродов.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние 10–15 лет в литературе появилось много работ, посвященных получению металлов и сплавов из оксидов путем т. н. «прямого деокисления» при электролизе расплавов на основе  $\text{CaCl}_2$  [1–2]. Согласно этим работам, при электролизе  $\text{CaCl}_2$  на катоде кислород из оксида  $\text{MeO}_n$  переходит в расплав по реакции:



при потенциале на 0,1–0,5 В меньше напряжения разложения  $\text{CaCl}_2$  (3,28 В при 800 °С). Образующиеся по реакции (1) анионы  $\text{O}^{2-}$  переходят в расплав, переносятся к графитовому аноду, где разряжаются до СО и  $\text{CO}_2$ . В качестве среды, способной растворить большое количество СаО, выступает расплав на основе  $\text{CaCl}_2$  [3].

В указанных работах [1–2] не учитываются некоторые важные особенности природы расплавов на основе  $\text{CaCl}_2$ , которые могут оказывать влияние на механизмы электродных и химических процессов при их электролизе [4–5]. В зависимости от конструкции электролизной ячейки и материала электродов это влияние может оказаться существенным [5]. На наш взгляд, это одна из причин, по которой работы не находят какого-либо практического развития. В целом же процесс получения металлов и сплавов из оксидов при электролизе расплавов на основе  $\text{CaCl}_2$  (FFC-Cambridge process) представляет научный интерес.

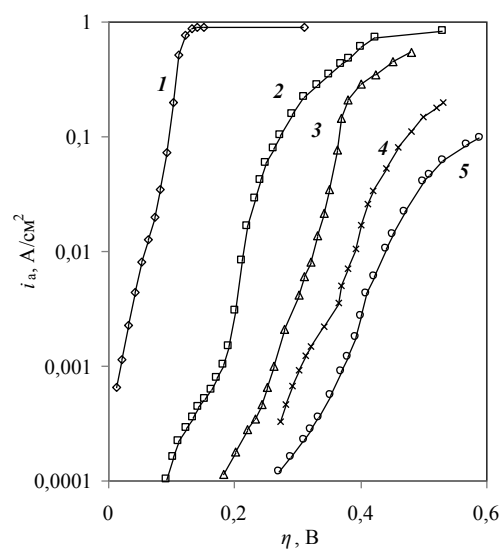
Данная работа посвящена анализу экспериментальных данных относительно кинетики и механизмов электродных процессов при электролизе расплава  $\text{CaCl}_2$ .

### АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС

В работах [1–2] в качестве анодов при электролизе расплавов на основе  $\text{CaCl}_2$  использовался графит, на котором выделяются СО и  $\text{CO}_2$ . Эти газы растворяются в  $\text{CaCl}_2$  с образованием карбонат-ионов [6], которые могут разряжаться на катоде, существенно понижая катодный выход по току и нарушая процесс в целом. По этой причине в данной работе мы не рассматриваем

анодные процессы на графите в расплаве  $\text{CaCl}_2$ . В качестве альтернативного анодного материала для электролиза расплава  $\text{CaCl}_2$ -СаО могут быть использованы смеси оксидов [7–8]. В работе [7], исходя из величин электропроводности и коррозионной стойкости при электролизе, в качестве наилучшего из доступных материалов для исследований был выбран NiO, допированный  $\text{Li}_2\text{O}$  (удельное сопротивление 0,1–0,01 Ом·см).

На рис. 1 приведены поляризационные зависимости  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$  анода в зависимости от концентрации СаО в электролите и атмосферы в ячейке. При высоких плотностях тока имеет место выделение хлора, при этом поверхность анода покрывается зеленым налетом (NiO). При прочих равных условиях, в атмосфере гелия, по сравнению с атмосферой кислорода предельный ток разряда ионов  $\text{O}^{2-}$  ниже, а перед предельным током (рис. 1) меняется наклон поляризационной кривой 2. Причем наклон начального участка кривых совпадает.



**Рис. 1.** Поляризация анода из  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$  в расплаве  $\text{CaCl}_2$ -СаО при 800 °С и концентрациях СаО, мол. % [7]: 1 – 9,4 ( $\text{O}_2$ ); 2 – 9,4 (He); 3 – 3,9 (He); 4 – 1,9 (He); 5 – 0,8 (He). Хлорный электрод сравнения

Влияние гелия можно объяснить следующими факторами:

1) его адсорбцией на поверхности анода, приводящей к уменьшению поверхности, на которой протекает разряд ионов  $O^{2-}$  и выделение  $O_2$ . При низких плотностях тока адсорбция гелия не сказывается на величине перенапряжения, поскольку участков, незанятых гелием, достаточно для разряда ионов  $O^{2-}$ ;

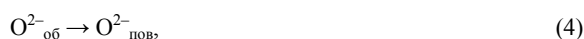
2) процессами на трехфазной границе газ-анод-расплав. Они могут вносить существенный вклад в генерацию тока анодным процессом за счет облегченного отвода выделяющегося на аноде  $O_2$  и подвода оксидных ионов в зону реакции, образующихся на границе газ-расплав за счет обменной реакции:



Рассматривая механизм разряда ионов  $O^{2-}$  на кислород-выделяющем аноде, авторы [8] разделяют общую реакцию:



на стадию диффузии ионов  $O^{2-}$  из объема к поверхности электрода:



разряда ионов кислорода с образованием адсорбированных атомов:



рекомбинации:



электрохимической десорбции:



отвода молекулярного кислорода:



Модельное рассмотрение кинетики анодного процесса на кислород-выделяющем аноде показало, что поляризационные зависимости для случаев замедленной рекомбинации (6) и электрохимической десорбции (7) имеют качественно одинаковый вид. При этом расчетная кривая лучше совпадает с экспериментальной при замедленной рекомбинации [8].

Имеющиеся экспериментальные данные и результаты теоретических расчетов позволяют сделать вывод о том, что лимитирующими являются реакции адсорбционно-десорбционного характера на поверхности анода. Для уточнения механизма исследуемого процесса необходимы дополнительные исследования, в т. ч. при помощи нестационарных методов исследования.

Коррозия оксидного электрода связана не только с прямым его хлорированием в результате разряда ионов хлора, но и с протеканием вторичной реакции (2) [8–9], в результате которой образующийся хлор может взаимодействовать с оксидным анодом. Скорость реакции (2) снижается при увеличении содержания CaO в расплаве, а при добавлении  $CaF_2$  и (3–6) мол. % CaO хлор в кислороде на выходе из ячейки не обнаруживался.

Влияние  $CaF_2$  может быть связано с комплексобразованием. Для уточнения природы наблюдаемого эффекта необходимы дальнейшие исследования.

Об актуальности создания кислород-выделяющих анодов для электролиза расплава  $CaCl_2$ -CaO сообщается и в более поздних работах [10–11]. На основании предварительных исследований из ряда металлов (W, Mo, Ni, Fe, Au, Pt, Ag, Ru и др.) и оксидов в качестве наиболее перспективных анодных материалов авторы предлагают шпинели  $NiFe_2O_4$  и  $CaRuO_3$ .

## КАТОДНЫЙ ПРОЦЕСС

При электролизе расплавов на основе  $CaCl_2$  в результате восстановления ионов  $Ca^{2+}$  и растворения металла по реакции [4–5]:



прикатодный слой расплава приобретает свойства ионно-электронной жидкости. В связи с тем, что такие расплавы наряду с ионной обладают и электронной проводимостью, возникает вопрос, каким образом может это отразиться на кинетике и механизме катодных процессов.

На рис. 2 приведены стационарные поляризационные кривые, полученные на индифферентных катодах (W, Mo, Fe) при 800 °C в расплаве  $CaCl_2$  [12]. Даже в тщательно очищенном (особенно от влаги) расплаве токи восстановления примесей значительны (до  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>). Характер поляризации индифферентных к кальцию катодов из различных материалов одинаков. Линейный участок с постоянным наклоном, вплоть до потенциала выделения кальция ( $\approx 3,28$  В при 800 °C), описывается уравнением Тафеля  $\eta = a + b \ln i$ . Расчеты показали, что разряд катионов кальция на данном участке, протекает с участием одного электрона. Повышение температуры электролиза приводит к смещению потенциала катода в положительную область и росту плотностей токов разряда, которые могут превышать 0,3 А/см<sup>2</sup> при 800 °C [12]. Следовательно, катодный процесс при электролизе  $CaCl_2$  протекает в диффузионном режиме, и в общем виде его можно представить

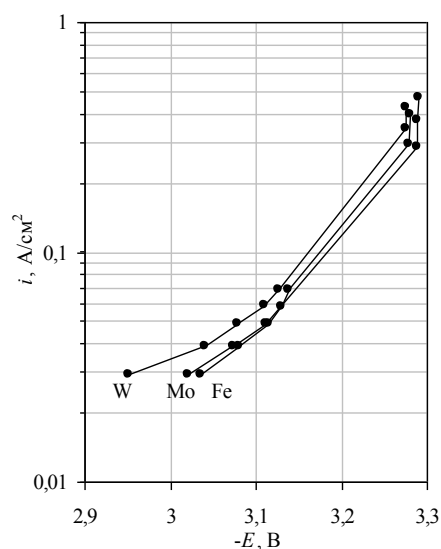


Рис. 2. Поляризация W, Mo и Fe катодов в расплаве  $CaCl_2$  при 800 °C [12]. Хлорный электрод сравнения

следующим образом. В начальный момент при наложении тока будет протекать процесс восстановления ионов кальция по реакции:



и он будет продолжаться до тех пор, пока в приэлектродном слое расплава не будет достигнута концентрация ионов  $\text{Ca}^+$ , равная его растворимости. Затем на катоде протекают два процесса, приводящие к выделению кальция:



Доля каждого в катодном процессе определяется кинетическими факторами. Потенциал индифферентного катода при протекании реакции (10) принимает значение окислительно-восстановительного потенциала расплава:

$$E = E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^+}^* - RT/nF \ln\{[\text{Ca}^{2+}]_s/[\text{Ca}^+]_s\}, \quad (13)$$

где  $[\text{Ca}^{2+}]_s$  и  $[\text{Ca}^+]_s$  – мольные концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ca}^+$  в приэлектродном слое;  $n$  – число электронов;  $E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^+}^*$  – условный стандартный потенциал, В.

Наличие электронной составляющей проводимости существенно сказывается на транспортных свойствах расплава. В работе [13] из хронопотенциограмм были оценены величины коэффициента диффузии  $D$  субионов  $\text{Ca}^+$ , которые при 830–1000 °С составили  $1,1\text{--}1,7 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, что на два порядка выше, чем для катионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Электронная проводимость  $\text{Ca-CaCl}_2$  допускает возможность протекания окислительно-восстановительных процессов в приэлектродном слое электролита и на некотором удалении от поверхности электрода [13]. Она же является одной из причин снижения выхода по току при получении кальция электролизом.

При получении металлов и сплавов интересными являются расплавленные смеси  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl}$  с температурой ликвидуса от 650 °С, т. к. потенциал выделения калия отрицательнее потенциала выделения кальция. Основные закономерности катодного процесса при этом сохраняются с учетом понижения активности  $\text{Ca}^{2+}$ . В работе [14] показано, что с добавлением  $\text{KCl}$  в  $\text{CaCl}_2$  ток реакции (10) уменьшился, а потенциал выделения кальция сдвинулся в отрицательную область.

Вольтамперометрические исследования катодного процесса в расплавах на основе  $\text{CaCl}_2$  [1–2] также указывают на наличие реакции (пика на вольтамперограммах), предшествующей выделению металлического кальция по реакции (12). Однако, по мнению авторов данных работ, этой реакцией является «деокисление» оксидов (1), находящихся в расплаве  $\text{CaCl}_2$  в контакте с индифферентным катодом (токоподводом). Чтобы подтвердить или опровергнуть эту позицию, необходимы более тщательные исследования с применением различных электрохимических методов анализа.

## ВЫВОДЫ

Из вышеизложенного анализа экспериментальных данных относительно кинетики и механизмов электродных процессов, протекающих при электролизе расплавов на основе  $\text{CaCl}_2$ , можно сделать следующие выводы.

1. Использование углеродных анодов при электролизе расплава  $\text{CaCl}_2$ , содержащего  $\text{CaO}$  в ячейках с неразделенным анодным и катодным пространством, подразумевает изменение физико-химических свойств расплава и снижение выходов по току, особенно при малых токовых нагрузках.

2. Первоочередной интерес для разработки физико-химических основ новых технологий получения металлов (в частности, кальция) и сплавов при электролизе расплавов на основе  $\text{CaCl}_2$  представляют исследования, направленные на уточнение природы стадии катодного процесса до выделения кальция.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chen G.Z., Fray D.J. Understanding the electro-reduction of metal oxides in molten salts // *Light Metals*. 2004. P. 881-886.
2. Peng J., Li G., Chen H., Wang D., Jin X., Chen G.Z. Cyclic voltammetry of  $\text{ZrO}_2$  powder in the metallic cavity electrode in molten  $\text{CaCl}_2$  // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. P. F1-F9.
3. Perry G.S., MacDonald L.G. Role of  $\text{CaCl}_2$  in the reduction of  $\text{PuO}_2$  // *J. Nuclear Materials*. 1985. V. 130. P. 234-241.
4. Dworkin A.S., Bronstein H.R., Bredig M.A. The electrical conductivity of solutions of metals in their molten halides // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. P. 2384-2388.
5. Morris D.R. Ionic carbides. In: *Molten Salt Technology* / ed. by D. Lovering. New-York; London: Plenum Press, 1982. P. 153-183.
6. Kondo H., Asaki Z., Kondo Y. Hydrolysis of fused calcium chloride of high temperature // *Met. & Mat. Trans. B.* 1978. V. 9. P. 477-483.
7. Дубовцев А.Б., Зайков Ю.П., Батухтин В.П., Ивановский Л.Е. Поведение оксидных анодов при электролизе хлоридных расплавов. 1. Взаимодействие оксидных электродов с расплавом // *Расплавы*. 1992. № 1. С. 35-40.
8. Дубовцев А.Б., Зайков Ю.П., Мурыгин Т.В., Ивановский Л.Е. Поведение оксидных анодов при электролизе хлоридных расплавов. 2. Исследование анодного процесса на керамическом электроде в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  // *Расплавы*. 1992. № 1. С. 41-48.
9. Zaikov Y.P., Khramov A.P., Frolov A.V., Ivanovskiy L.E. et al. Investigation of interaction of oxygen with halide melt // *Adv. in Molten Salts: from structural aspects to waste processing*. Proc. European Research Conf. on Molten Salts, June 27 – July 3, 1998, Porquerolles Island, France. N. Y.: Begell House, Inc., 1999. P. 208-211.
10. Yin H., Gao L., Zhu H., Mao X., Gan F., Wang D. On the development of metallic inert anode for molten  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  System // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. P. 3296-3302.
11. Jiao Sh., Fray D.J. Development of an inert anode for electrowinning in calcium chloride-calcium oxide melts // *Met. & Mat. Trans. B.* 2010. V. 41. P. 74-79.
12. Сычев А.Г., Никулин Н.А., Зайков Ю.П., Ивановский Л.Е. Исследование катодных процессов в расплаве хлорида кальция // *Расплавы*. 1992. № 6. С. 32-37.
13. Ковалевский Р.А. Электродные процессы на индифферентном электроде в разбавленных растворах щелочных и щелочноземельных металлов в их расплавленных хлоридах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 1992.
14. Зобнин Е.В. Технология электролитического получения медно-кальциевого сплава: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 1998.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-31774 мол-А) и Минобрнауки Российской Федерации (соглашение 2012-1.5-14-000-2025-007).

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Zaikov Y.P., Shurov N.I., Khramov A.P., Suzdaltsev A.V., Kovrov V.A. ELECTRODE PROCESSES AT THE OXIDES REDUCTION IN  $\text{CaCl}_2$ -BASED MELTS

The paper presents experimental data on the mechanisms and kinetics of the electrode processes taking place on interacting and indifferent anodes and cathodes at the electrolysis of molten  $\text{CaCl}_2$ . From the data analysis conclusions were made that are of interest for the development of physical-chemical fundamentals of new technologies of the metals and alloys production from oxides at the electrolysis of  $\text{CaCl}_2$ -based melts on inert electrodes.

*Key words:* molten salts electrochemistry;  $\text{CaCl}_2$ ; electrode processes; inert electrode; oxide reduction.