

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ КАЛЬЦИЯ

Ю.П. Зайков, Н.И. Шуров, А.В. Суздальцев



ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ КАЛЬЦИЯ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК • УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

*Ю.П. Зайков, Н.И. Шуров, А.В. Суздальцев*

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ КАЛЬЦИЯ

ЕКАТЕРИНБУРГ • 2013

УДК 541.1-38-143,544.6  
ББК 24.57  
317

Ответственный редактор  
профессор, доктор химических наук **В.Я. Кудяков**

Рецензент  
профессор, доктор химических наук **В.А. Лебедев**

317      **Зайков Ю.П., Шуруп Н.И., Суздальцев А.В.**  
Высокотемпературная электрохимия кальция. – Екатеринбург: РИО  
УрО РАН, 2013. – 200 с.

ISBN 978-5-7691-2350-4

Представлены современные систематизированные данные о физических и химических свойствах кальция, его соединений и сплавов, о физических свойствах солевых расплавов, используемых в электролизном производстве кальция.

Приведены результаты исследований электродных процессов на жидких и твердых катодах и данные о взаимодействии кальция с его расплавленным хлоридом.

Основное внимание уделено развитию технологии электролизного производства кальция, в том числе конструкций электролизеров. Представлены основные результаты внедрения в промышленное производство электролизеров с жидким медным катодом с токовой нагрузкой 15 кА.

Книга рассчитана на специалистов в области физической химии и электрохимии ионных расплавов и заводских технологов.

УДК 541.1-38-143,544.6  
ББК 24.57



ISBN 978-5-7691-2350-4

© РИО УрО РАН, 2013 г.

*Светлой памяти нашего учителя,  
профессора **Леонида Евгеньевича Ивановского**,  
посвящаем эту книгу*

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Со времени выхода в свет монографий Н.А. Доронина «Кальций», 1962 [1]; Ю.В. Баймакова, М.М. Ветюкова «Электролиз расплавленных солей», 1966 [2] и В.В. Родякина «Кальций, его соединения и сплавы», 1967 [3] прошло почти полвека.

За это время в России и за рубежом опубликованы результаты множества научно-исследовательских и прикладных работ по металлургии и высокотемпературной электрохимии кальция, накоплен новый материал о полупромышленных и промышленных испытаниях конструкций электролизеров, их элементов и устройств для совершенствования и дальнейшего развития технологии получения кальция и его сплавов электролизом расплавленных солей.

Поэтому возникла необходимость в издании книги, в которой был бы обобщен по возможности весь объем новых сведений о высокотемпературной физической химии и электрохимии кальция и его соединений, а также главным образом о проблемах и перспективах развития электрохимического способа получения кальция.

Именно эти цели мы ставим перед собой при написании книги и надеемся, что она будет полезна ученым – специалистам в области высокотемпературной электрохимии ионных расплавов, преподавателям и студентам старших курсов кафедр металлургии легких и редких металлов и заводским технологам соответствующего профиля.

## Глава 1

# СВОЙСТВА КАЛЬЦИЯ И ЕГО НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

---

### 1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЯ

Кальций – элемент № 20 второй группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, относящийся к подгруппе щелочно-земельных металлов. Структура электронной оболочки  $[Ar]4S^2$ . В чистом виде кальций – серебристо-белый относительно мягкий металл. Его содержание в земной коре 4,1%, в основном, в виде карбоната  $CaCO_3$ , доломита  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ , гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , реже флюорита  $CaF_2$  и фосфата  $Ca_3(PO_4)_2$  в составе апатитов и фосфоритов. Содержание ионов  $Ca^{2+}$  в морской воде около 400 мг/дм<sup>3</sup> [4].

Масса одного моля атомов кальция 40,078 г, ионный радиус ( $Ca^{2+}$ ) 0,104 нм (по Белову и Бокию), атомный радиус ( $\alpha$ -Ca) 0,197 нм [5]. Кальций полиморфен и имеет по данным [6] две модификации:  $\alpha$ -Ca (ГЦК) и  $\beta$ -Ca (ОЦК) с температурой превращения 716 К (443 °С).

Данные о физических и теплофизических свойствах кальция, представленные в ранних справочных изданиях, значительно различаются. Например, разные авторы указывают температуру плавления кальция от 803 до 852 °С. Это связано с тем, что кальций – чрезвычайно активный и реакционноспособный металл, так что получить и сохранить его в максимально чистом (без примесей) состоянии в момент измерения свойств очень не просто.

Далее мы приводим пример справочных данных из самых достоверных современных источников. В качестве наиболее достоверной принята температура плавления кальция 839 °С:

$t_{пл}, ^\circ C (K)$	$\Delta H_{пл},$ кДж/моль·ат.	$t_{кип}, ^\circ C (K)$	$\Delta H_{исп},$ кДж/моль·ат.	Источник
839 (1112)	9,33	1484 (1757)	149,95	[4]
842 (1115)	8,54	1487 (1760)	158,45	[6]

При  $T = 300$  К удельная изобарная теплоемкость  $C_p = 647,4$  Дж/(кг·К); 500 – 710,8; 700 – 808,5; 716 ( $\alpha$ -Ca) – 816,8; 716 ( $\beta$ -Ca) – 786,0; 800 – 843,8; 1000 – 990,7; 1115<sub>ТВ</sub> – 1078,4; 1115<sub>Ж</sub> – 773,5; 1200 – 773,5; 1600 – 773,5 [6].

Числовые данные из книг, выпускаемых Национальным бюро стандартов США, отобранные с помощью линейно-регрессионного анализа из множества полученных за рубежом результатов, представлены в справочнике [4] и термохимических таблицах JANAF. Эти сведения считаются наиболее достоверными, они приведены в монографии [7]. В отечественном справочнике [6] также имеются максимально достоверные термодинамические данные, полученные большим коллективом авторов методом критического анализа всей совокупности теоретических и экспериментальных результатов, достигнутых в СССР и за рубежом до 1980 г.

Далее для определения термодинамических характеристик неорганических соединений кальция мы будем пользоваться данными термохимических таблиц JANAF из работы [7]. Они самые новые и представлены в удобном для расчетов виде в форме уравнений  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ . К тому же для большинства неорганических соединений кальция данные источников [6, 7] совпадают с точностью  $\pm 5\%$ , что вполне приемлемо для технологических расчетов.

При  $T = 293$  К ( $\alpha$ -Ca) плотность твердого и жидкого кальция  $d = 1,540$  г/см<sup>3</sup>; 753 – 1,520; 1138<sub>Ж</sub> – 1,365; 1273<sub>Ж</sub> – 1,341 [5].

По данным [8], плотность жидкого кальция можно рассчитывать по уравнению

$$d(\text{г/см}^3) = (1,6341 - 0,230 \cdot 10^{-3}T) \pm 0,001 \text{ (1162–1762 К); } \quad (1.1)$$

поверхностное натяжение – по выражению

$$\delta(\text{мН/м}) = (488,5 - 0,111T) \pm 4 \text{ (1256–1840 К); } \quad (1.2)$$

динамическую вязкость – по соотношению

$$\eta(\text{Па·с}) = 1,66 \cdot 10^{-4} \exp(2545/T) \pm 5\% \text{ (1164–1763 К). } \quad (1.3)$$

При  $T = 300$  К удельное электрическое сопротивление кальция  $\rho \cdot 10^8 = 3,45$  Ом·м; 500 – 6,02; 700 – 8,70; 716 ( $\alpha$ -Ca) – 8,92; 800 ( $\beta$ -Ca) – 10,00; 1000 – 12,80; 1115<sub>ТВ</sub> – 14,50; 1115<sub>Ж</sub> – 33,00; 1200 – 33,00 [9–10].

При  $T = 298$  К давление пара кальция  $p = 25,2378$  атм; 500 – 12,6964; 700 – 7,4502; 900 – 4,5870; 1115<sub>Ж</sub> – 2,6926; 1200 – 2,1684;

1300 – 1,6426; 1400 – 1,1948 [6]. Пересчет давления пара из атмосфер в Паскали (Па) производится по формуле  $\lg p_{(\text{Па})} = \lg p_{(\text{атм})} + 5,006$ .

Давление насыщенного пара жидкого кальция аппроксимируется уравнением [11]:

$$\lg p_{\text{Ca}}^0 (\text{Па}) = 14,5749 - 8920 \cdot T^{-1} - 1,39 \lg T \quad (1106-1756 \text{ К}). \quad (1.4)$$

Более подробные сведения о теплофизических и кинетических свойствах кальция и других металлов можно найти в монографиях [9] и [10].

## 1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЯ И ЕГО НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кальций – химически весьма активный элемент, взаимодействующий с большинством простых веществ и химических соединений в любом агрегатном состоянии.

Кальций взаимодействует с холодной водой вначале быстро, затем реакция замедляется из-за образования пленки ограниченно растворимого гидроксида  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Кальций энергично взаимодействует с большинством кислот, если продукты реакции не пассивируют его поверхность. Так, в крепкой серной кислоте кальций покрывается защитной пленкой малорастворимого  $\text{CaSO}_4$ , которая замедляет дальнейшее взаимодействие. Крепкая азотная кислота и крепкий раствор  $\text{NaOH}$  слабо действуют на кальций по той же причине – его пассивации.

**Оксид кальция  $\text{CaO}$ .** В сухом воздухе при комнатной температуре кальций пассивируется пленкой, состоящей из  $\text{CaO}$  с примесями пероксида  $\text{CaO}_2$  и нитрида  $\text{Ca}_2\text{N}$  [12]. Выше 300 °С последний интенсивно окисляется в сухом кислороде, а при дальнейшем нагревании в атмосфере кислорода воспламеняется, образуя  $\text{CaO}$ . Оксид  $\text{CaO}$  образуется и при взаимодействии кальция с  $\text{CO}_2$ , а при  $t > 550$  °С – и с  $\text{CO}$ ; вторым продуктом обеих реакций с оксидами углерода является твердый мелкодисперсный углерод.

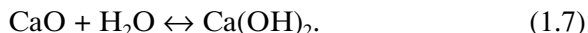
Плотность  $\text{CaO}$  составляет 3,370 г/см<sup>3</sup> [3],  $t_{\text{пл}} \approx 2570$  °С; кристаллическая решетка – кубическая (типа  $\text{NaCl}$ ),  $a = 0,480$  нм. По данным [7, 13]:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0_{T<\text{CaO}} &= \\ &= (-639762 + 108,60 \cdot T) \pm 1250, \text{ Дж/моль} \quad (1000-1765 \text{ К}). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Соответственно теоретическое напряжение разложения CaO равно

$$E_{\text{разл}} = -\Delta_f G^0/nF = (3,315 - 0,56 \cdot 10^{-3}T) \pm 0,006, \text{ В.} \quad (1.6)$$

С водой и ее парами CaO реагирует с образованием плохо растворимого гидроксида:



При увеличении температуры выше 580 °С реакция (1.7) сдвигается влево. Оксид кальция образует с карбидом соединения CaO·CaC<sub>2</sub>, которое конгруэнтно плавится при 2000 °С и делит собой диаграмму фазовых равновесий (далее ДФР) CaO–CaC<sub>2</sub> на две эвтектические [3]. Оксид кальция растворяется в расплавленных хлоридах и фторидах щелочных (ЩМ) и щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) и их смесях. Ввиду важности таких расплавов для электролитического производства кальция и его сплавов их физико-химические свойства рассмотрены в главе 2.

**Сульфиды кальция.** При нагревании кальция с серой образуется ионный сульфид CaS, при избытке серы – полисульфиды CaS<sub>2</sub>, CaS<sub>4</sub>, CaS<sub>5</sub> [12].

**Нитриды кальция.** Кальций медленно взаимодействует с азотом уже при комнатной температуре, образуя субнитрид Ca<sub>2</sub>N [14]. Его свойства практически не исследованы. Его ближайший химический и структурный аналог Sr<sub>2</sub>N плавится при атмосферном давлении азота при 1030 °С, вероятно, конгруэнтно [14]. Поэтому приведенная в том же источнике температура плавления Ca<sub>2</sub>N ≈ 2200 °С является ошибочной. По природе химической связи это соединение близко к интерметаллидам. При температуре ниже эвтектического солидуса 780 °С β-Ca и Ca<sub>2</sub>N образуют эвтектику (рис. 1.1): при малой концентрации азота фаза Ca<sub>2</sub>N, вероятно, концентрируется по границам зерен β-Ca. По нашему мнению, это основной механизм за-

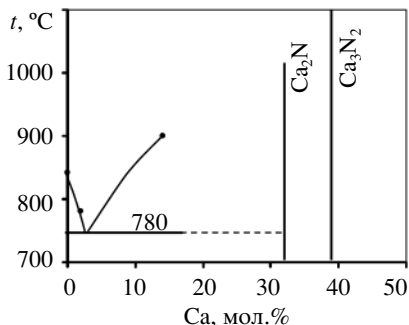


Рис. 1.1. Фрагмент диаграммы фазовых равновесий Ca–N [14]



гязнения чистого кальция азотом при его длительном хранении на воздухе и в азоте.

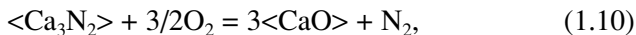
Нитрид  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  в чистом виде – солеобразное соединение с преимущественно ионным типом химической связи [12], где азот является анионом  $\text{N}^{3-}$  и, следовательно, может разряжаться только на аноде. Температура плавления  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  при атмосферном давлении  $\text{N}_2$  принята  $1195^\circ\text{C}$  [3, 7, 12, 14]. По данным [7, 15], стандартное измерение энергии Гиббса при образовании  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  из элементов равно

$$\Delta_f G_f^0 < \text{Ca}_3\text{N}_2 > = (-435136 + 198,746T) \pm 2100, \text{ Дж/моль } (298-1112 \text{ К}). \quad (1.8)$$

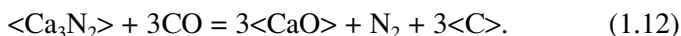
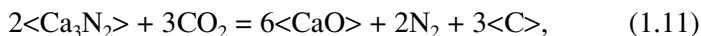
Соответственно, теоретическое напряжение разложения  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  равно

$$E_{\text{разл}} = (2,255 - 1,03 \cdot 10^{-3}T) \pm 0,011, \text{ В}. \quad (1.9)$$

Нитрид кальция реагирует с кислородом воздуха при повышенных температурах ( $500^\circ\text{C}$  и выше):



а также с углекислым и угарным газами по реакциям



При взаимодействии с водой нитрид кальция разлагается по реакции



а с парами воды при повышенных температурах по реакции



Реакция (1.13) служит для количественного определения концентрации нитрида в твердых смесях солей.

При высокотемпературном взаимодействии нитрида и хлорида кальция образуется двойное соединение – нитридхлорид красного цвета [12]:



Это соединение в твердом состоянии было впервые обнаружено Венером в 1954 г. при попытке дистилляции кальция из его смеси с  $\text{CaCl}_2$  в атмосфере азота. Венер считал, что кальций в этом соединении находится в степени окисления +1, вероятнее всего в виде  $\text{CaCl}$  (цит. по: [16]). Эмонс с соавторами в 1963 г. целенаправленно синтезировали  $\text{Ca}_2\text{NCl}$  по реакции (1.15) в железных тиглях при  $1000^\circ\text{C}$  в атмосфере азота и химическим анализом продукта подтвердили его состав [16]. Затем специальными опытами в молибденовых тиглях они установили, что  $\text{Ca}_2\text{NCl}$  и  $\text{Ca}_2\text{NBr}$  разлагаются без плавления при  $\sim 1750$  и  $1650^\circ\text{C}$  соответственно, а  $\text{Ca}_2\text{NJ}$  – при  $\sim 1400^\circ\text{C}$ . Они же определили, что чистый нитрид кальция не плавился даже при  $1400^\circ\text{C}$ , что находится в противоречии с принятой в термодинамических справочниках температурой плавления  $1195^\circ\text{C}$  (см. выше). В той же работе Эмонс с соавторами методом термического анализа исследовали растворимость нитрида  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  в хлориде, бромиде и иодиде кальция до содержания 30 мол.%  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  в области температур от 700 до  $1400^\circ\text{C}$ , что позволило им построить фрагменты соответствующих диаграмм состояния. В частности, были установлены параметры эвтектической точки в системе  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}_3\text{N}_2$  ( $712^\circ\text{C}$  и 13,0 мол.%  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ). Растворимость  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  в  $\text{CaCl}_2$ , определенная из линии ликвидуса на ДС [16], составляет, мол.% ( $^\circ\text{C}$ ): 13,5 (800); 15,0 (850); 16,5 (900); 18,0 (1000).

В 1987 г. в работе [17] методом эдс исследованы термодинамические свойства разбавленных по нитриду расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}_3\text{N}_2$  и  $\text{CaCl}_2\text{--KCl--Ca}_3\text{N}_2$ . Установлено, что коэффициент активности  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  в разбавленных растворах меньше единицы, что согласуется с образованием в системе соединения  $\text{Ca}_2\text{NCl}$ . Тем же коллективом были исследованы электродные процессы в хлоридно-нитридных расплавах [18] и установлено, что при электролизе на стальном аноде при плотности тока выше  $1,0 \text{ А/см}^2$  происходит разряд ионов  $\text{N}^{3-}$  с возникновением молекулярного азота, а на стальном катоде – выделение металлического кальция при плотности тока  $>1,0 \text{ А/см}^2$ . При меньших плотностях тока на аноде происходит растворение стальной подложки, а на катоде – разряд ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  до  $\text{Ca}^+$  с формированием раствора  $\text{Ca}$  в  $\text{CaCl}_2$ .

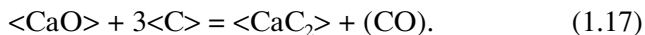
На основании проведенных в работе [19] экспериментов сделаны выводы о том, что в присутствии даже следов кислорода в газовой фазе, а тем более на воздухе, нитрид кальция быстро и

необратимо превращается в CaO как при попытках синтеза  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , так и при исследованиях в солевых расплавах с растворенным нитридом. Это неудивительно, если учесть, что сродство кальция к кислороду много больше, чем к азоту ( $\Delta_f G^0 \text{Ca}_{0,5}\text{O}_{0,5} > \Delta_f G^0 \text{Ca}_{0,6}\text{N}_{0,4}$  в 5,6 раз при 1000 К), как это следует из уравнений (1.5) и (1.8). Наконец, в той же работе [19] сделан вывод, что ток процесса ионизации растворенного в солевом расплаве молекулярного азота на катоде



мал из-за крайне низкой растворимости азота в солевом расплаве и не может служить причиной загрязнения катодного кальция азотом.

**Карбид кальция  $\text{CaC}_2$ .** При нагреве без доступа воздуха смеси гранулированного кальция с углем образуется карбид (ацетиленид) кальция [12]. Однако в промышленности его получают в электропечах восстановлением смеси обожженной извести (CaO) с углеродом (коксом) при 1900...1950 °C [3]:



Химически чистый  $\text{CaC}_2$  в компактном виде представляет собой прозрачные голубоватого оттенка кристаллы плотностью 2,22 г/см<sup>3</sup> при 18 °C [3]. Твердый  $\text{CaC}_2$  имеет две кристаллографические модификации:  $\alpha$  (до 447 °C) и  $\beta$  (от 447 °C до температуры плавления 2160 °C [14]).

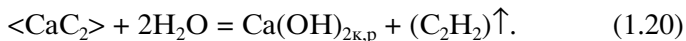
Изменение свободной энергии Гиббса при образовании 1 моля  $\text{CaC}_2$  из элементов по согласованным данным [7, 15] равно

$$\begin{aligned} \Delta_f G_T^0 \langle \text{CaC}_{2\text{K}} \rangle = \\ = (-60250 - 26,28T) \pm 12550, \text{ Дж/моль } (1112-1757 \text{ К}). \end{aligned} \quad (1.18)$$

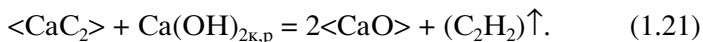
Соответственно теоретическое напряжение разложения  $\text{CaC}_2$  равно

$$E_{\text{разл}} = (0,312 + 0,14 \cdot 10^{-3}T) \pm 0,065, \text{ В}. \quad (1.19)$$

Карбид кальция взаимодействует с водой (избытком) с образованием ацетилена:

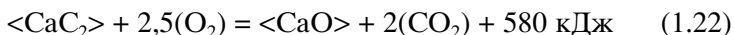


При избытке карбида кроме реакции (1.20) протекает реакция

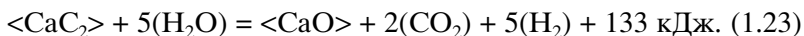


Обе реакции идут с выделением тепла [3].

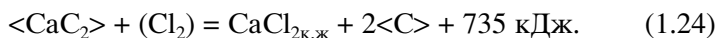
При температуре «красного каления» ( $\approx 750^\circ\text{C}$ )  $\text{CaC}_2$  взаимодействует с кислородом воздуха:



и парами воды



При взаимодействии хлора с  $\text{CaC}_2$  начиная с  $250^\circ\text{C}$  и выше образуются хлорид кальция и углерод [3]:



Твердый  $\text{CaC}_2$  имеет преимущественно ионную природу химической связи, углерод в нем находится в форме ацетилид-аниона  $\text{C}_2^{2-}$ , поэтому карбид растворяется в расплавленных хлоридах и фторидах ЩМ и ЩЗМ, а также в их смесях, при этом карбид диссоциирует:



В 1971 г. канадские ученые Майло и Моррис [20] методом термического анализа (кривые охлаждения) пытались определить диаграмму состояния и растворимость карбида кальция в его хлориде в интервале температур  $680 \dots 800^\circ\text{C}$ . Дополнительно химическим анализом застывших солевых сплавов (с использованием метода волюмометрии водородно-ацетиленовой смеси) устанавливали содержание карбида и металлического кальция. Всего было проведено 32 опыта, считая градуировочный опыт по определению температуры плавления чистого  $\text{CaCl}_2$  ( $775 \pm 0,6^\circ\text{C}$ ).

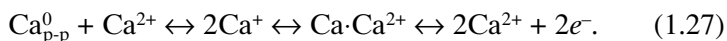
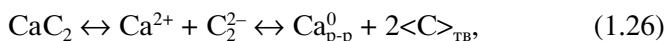
Опыты проводили в закрытом стальном реакторе в атмосфере аргона. Диапазон задаваемых концентраций карбида от 0 до 20 мол.%. Химический анализ застывших плавленых сплавов показал, что кроме  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaC}_2$  в них, как правило, присутствовали  $\text{CaO}$  и мелкие шарики кальция. Авторы установили, что  $\text{CaO}$  – главная примесь в исходном синтезированном карбиде (его чистота была

97,5±1,5 мол.%). Однако причину появления металлического кальция в расплаве и застывшем плаве авторы объяснить не смогли, поскольку опыты проводили в закрытом стальном реакторе в атмосфере аргона. Все-таки, несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, обозначающих точки излома и остановки на кривых охлаждения (вследствие переохлаждения расплавов), авторам удалось построить фрагмент псевдобинарной ДФР на стороне  $\text{CaCl}_2$ . Они получили линию ликвидуса от точки плавления чистого  $\text{CaCl}_2$  (775 °С) до эвтектической точки (11 мол.%  $[\text{CaC}_2 + \text{CaO}]$  при 738 °С на линии солидуса).

Линию ликвидуса в заэвтектической области (от 11 до 20 мол.%  $[\text{CaC}_2 + \text{CaO}]$ ) им определить не удалось. Методом экстраполяции на нулевую концентрацию  $\text{CaO}$  по данным химического анализа они оценили параметры эвтектической точки в бинарной системе  $\text{CaCl}_2\text{--CaC}_2$  (10 мол.%  $\text{CaC}_2$  при 740 °С). Из полученных ими данных стало ясно, что для практики необходимо изучать тройную ДФР ( $\text{CaCl}_2\text{--CaO--CaC}_2$ ).

В 1982 г. руководитель указанной работы Моррис опубликовал обзор работ по химии и электрохимии растворов  $\text{CaC}_2$  в хлориде, фториде кальция и расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$  и  $\text{CaCl}_2\text{--NaCl--CaO}$  [21]. Наибольшая растворимость  $\text{CaC}_2$  наблюдается в  $\text{CaF}_2$  (эвт. точка 1095 °С при 44 мол.%  $\text{CaC}_2$ ). Добавки  $\text{CaO}$  и  $\text{NaCl}$  к  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CaCl}_2$  снижают растворимость  $\text{CaC}_2$ .

Еще в 1971 г. Моррис с соавторами предположил механизм возникновения небольшой доли электронной проводимости при растворении  $\text{CaC}_2$  в расплавах на основе  $\text{CaCl}_2$  существованием равновесий (1.26) и (1.27):



Ранее равновесием (1.27) Дворкин, Бронштейн и Бредиг [22] (1961 г.) объясняли возникновения доли электронной проводимости (на фоне ионной) в растворах  $\text{Ca--CaCl}_2$ . В какой-то момент перехода с металла на ион и обратно электрон оказывается делокализованным и тем вносит вклад в общую проводимость расплава  $\text{Ca--CaCl}_2$ . Позднее были выдвинуты и другие гипотезы о форме существования растворенного в соли металла, о которых упомянуто в главе 3.

В обзоре [21] приведена библиография работ по электролизу расплавов на базе  $\text{CaCl}_2\text{--CaC}_2$ . Результаты исследований по-

казали, что при малых плотностях тока на катоде идет восстановление ионов  $2\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Ca}^0$ , а на аноде – обратный процесс окисления.

Лишь выше некоторой предельной плотности тока перезаряда, зависящей от концентрации растворенного карбида, температуры и интенсивности перемешивания электролита, на катоде выделяется металлический кальций, а на аноде – твердый углерод (графит). Выход кальция по току в катодном процессе никогда не превышал 68%, углерода в анодном процессе был выше катодного. Низкий катодный выход по току был обусловлен растворением катодного осадка кальция в солевом расплаве, также как это происходит в расплаве чистого  $\text{CaCl}_2$ .

Авторы этих работ надеялись создать экологически чистый процесс электрохимического получения кальция из  $\text{CaC}_2$ , так как при этом на аноде выделяется углерод, а не хлор, как при электролизе  $\text{CaCl}_2$ . Однако данный процесс даже не был испытан в промышленном масштабе, вероятно, из-за высокой цены  $\text{CaC}_2$  и низкого выхода кальция по току. Последний недостаток можно было бы устранить использованием жидкого медно-кальциевого катода, но авторы не пошли по этому пути.

Другой областью возможного применения расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--CaC}_2\text{--Ca}$  является гальванодиффузионное насыщение поверхности стальных изделий углеродом (карбидизация), в результате которого происходит кратное увеличение твердости и износостойкости поверхностного слоя стальных деталей. Этот процесс более экологически чистый, чем аналогичный с цианидными расплавами. Подробности сравнения разных процессов жидкостной карбидизации, их достоинства и недостатки приведены в работе [23].

**Силициды кальция.** По справочным данным кальций взаимодействует с кремнием с образованием силицидов  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ,  $\text{CaSi}_4$ . Имеется ДФР системы  $\text{Ca--Si}$  [14] (рис. 1.2). В ранних работах были установлены только два конгруэнтно плавящихся силицида:  $\text{CaSi}$  ( $t_{\text{пл}} = 1245^\circ\text{C}$ ) и  $\text{CaSi}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 1000^\circ\text{C}$ ). Остальные соединения были открыты позже. Они образуются по перитектическим реакциям. Есть сведения (цит. по [14]) о существовании низшего силицида  $\text{Ca}_7\text{Si}$ , но они нуждаются в проверке. В рамках данной книги необходимо указать, что на ДФР системы  $\text{Ca--Si}$  на стороне кальция возникает легкоплавкая эвтектика с содержанием  $\approx 2,0\text{ ат.}\% \text{ Si}$  при  $760^\circ\text{C}$  [14]. Это означает, что керамика на основе  $\text{SiO}_2$  будет восстанавливаться кальцием

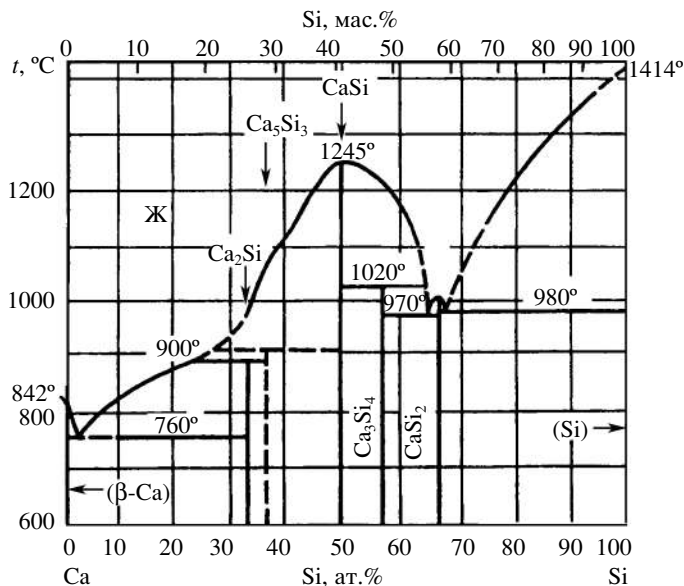


Рис. 1.2. Диаграмма фазовых равновесий Ca–Si [14]

с появлением этой легкоплавкой эвтектики при избытке металлического кальция. Низшие силициды имеют значительную долю ионной связи между атомами кальция и кремния и подвергаются гидролизу. В высших силицидах доля ковалентной связи между атомами кремния больше, поэтому по природе связи они ближе к боридам.

**Бориды кальция.** ДФР системы Ca–B отсутствует. Известны тугоплавкие соединения  $\text{CaB}_4$  и  $\text{CaB}_6$  ( $t_{\text{пл}} = 2235^{\circ}\text{C}$ ) [14] с преобладанием ковалентной связи в каркасе из атомов бора. Плотность  $\text{CaB}_6$  равна  $2,46 \text{ г/см}^3$  при  $25^{\circ}\text{C}$  [24]. Борид  $\text{CaB}_6$  является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $0,4 \text{ эВ}$  и используется в качестве хорошего термоэмиттера электронов.

**Гидрид кальция.** При взаимодействии кальция, очищенного в аргоне от оксидной пленки, с чистым сухим водородом при  $300\ldots 350^{\circ}\text{C}$  образуется солеобразный гидрид  $\text{CaH}_2$  – ионное соединение, в котором водород является анионом. Молярная масса  $\text{CaH}_2$  –  $42,08 \text{ г/моль}$ ; содержание водорода –  $4,76 \text{ мас.}\%$ ; белый порошок, плотность –  $1,7 \text{ г/см}^3$ . Существует в двух модифи-

Рис. 1.3. Диаграмма фазовых равновесий Ca–H [14]

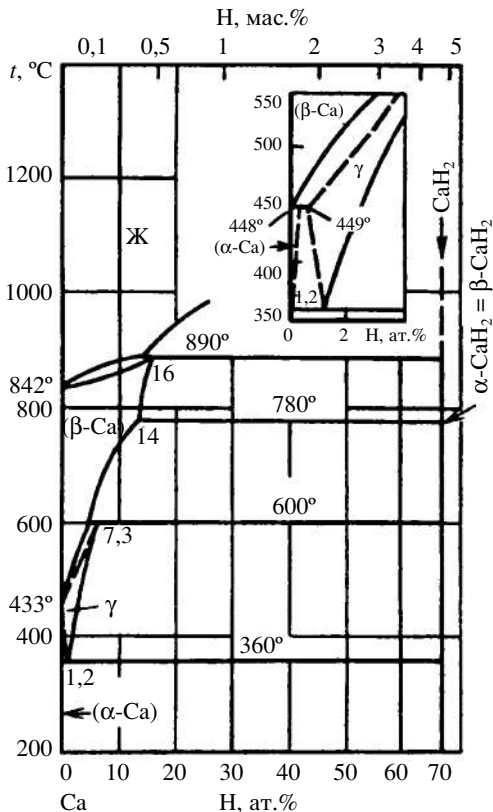
кациях:  $\alpha\text{-CaH}_2$  (орторомбич.) переходит в  $\beta\text{-CaH}_2$  (кубич.) при  $780^\circ\text{C}$ . Энтальпия образования  $\Delta_f H_{298\text{K}}^0 = -174,26 \text{ кДж/моль}$  [25].

ДФР Ca–H из [14] представлена на рис. 1.3. При нагревании все солеобразные гидриды (кроме LiH) еще до плавления термически диссоциируют на металл и водород. Для  $\text{CaH}_2$  этот процесс начинается при  $600^\circ\text{C}$ , давление водорода над гидридом равно  $0,0333 \text{ атм.}$  при  $894^\circ\text{C}$  [3] и  $1 \text{ атм.}$  при  $1000^\circ\text{C}$  [1].

Гидрид кальция растворяется в расплавленных хлоридах ЩМ и  $\text{CaCl}_2$ . Еще в 1923 г. Гюнц и Бенуа подвергли электролизу расплав  $(2\text{KCl} \cdot 3\text{LiCl})_{\text{эвт}} + \text{CaH}_2$  и выделили водород на аноде (цит. по: [21, 26]).

Гидрид кальция не реагирует с сухим кислородом до  $400 \dots 500^\circ\text{C}$ , выше  $500^\circ\text{C}$  реагирует с азотом, образуя нитрид  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ .  $\text{CaH}_2$  – сильный восстановитель. Он способен восстанавливать многие оксиды (даже такие прочные, как  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ ) и галогениды до металлов.

**Галогениды кальция.** Кальций энергично взаимодействует с галогенами с образованием солей формулы  $\text{CaG}_2$  ( $\text{G} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Однако в лабораторной практике эти соли получают нейтрализацией чистого гидроксида  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  кислотами HГ с последующим выпариванием и сушкой солей  $\text{CaG}_2$ . Исключением является фторид  $\text{CaF}_2$ , который не растворим в воде и в природе нахо-





дится в виде флюорита, образующего собственные залежи. Именно флюорит является промышленным сырьем для производства фтора. Свойствам твердых и расплавленных солей  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  и смесей на их основе посвящена отдельная глава книги ввиду их использования для электролитического получения кальция и его сплавов.

В рамках тематики данной монографии мы сознательно рассматриваем только те соединения кальция, которые более или менее устойчивы при высоких температурах. Более подробно о химических свойствах кальция и его неорганических соединений можно прочесть в работах [1, 3, 12].

### **1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЯ. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ**

Основателем науки электрохимии и первооткрывателем щелочно-земельных металлов, как указывается в энциклопедиях и учебниках, является английский ученый Хэмфри Дэви. Однако на самом деле Дэви не смог выделить эти металлы в чистом виде. Когда в начале XIX в. он открыл способ электролитического разложения щелочей  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$  с помощью Вольтова столба и получил калий и натрий в металлическом состоянии, он немедленно предпринял попытку электролиза влажных оксидов кальция, стронция и бария. Однако в процессе электролиза с железным катодом и платиновым анодом на катоде происходило сгорание металлов на воздухе, а на аноде – выделение газа. Сгорающие металлы образовывали летучие оксиды, которые во влажном воздухе снова превращались в щелочи [27].

Одновременно с Дэви похожие опыты по электролизу влажных гидроксидов  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{Ba(OH)}_2$  проводил Якоб Берцелиус со своим учеником Понтэном. Именно Берцелиусу принадлежит идея выделения кальция и бария на ртутном катоде с получением амальгам этих металлов, о чем Берцелиус сообщил в письме к Дэви, как тогда было принято в среде ученых. Дэви взял за основу идею Берцелиуса и подверг электролизу уже концентрированные суспензии хлоридов, в том числе  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  с ртутным катодом с последующей отгонкой ртути, но по ряду причин не смог отогнать ее полностью. Тем не менее по поведению богатых по ЩЗМ амальгам в различных средах Дэви в первом приближении определил некоторые химические свойства этих металлов, которые он назвал кальций, стронций, барий. Об этих научных ре-

зультатах он сообщил в обширной статье в журнале «Philosophical Transactions» за 1808 г. [27].

Уместно отметить, что с 1826 г. Х. Дэви – иностранный почетный член Российской академии наук, которая тогда размещалась в г. Санкт-Петербурге.

Много позже, только в 1898 г. чистый металлический кальций получил химическим путем Муассан. Он восстановил сухую соль  $\text{CaJ}_2$  натрием в герметично закатанных в вакууме железных ампулах при нагревании. После медленного охлаждения ампулы с печью он вскрыл ампулу, отделил сухую соль  $\text{NaJ}$ , а металлический плав обработал абсолютным спиртом, растворяющим натрий и не действующим на кальций. Таким образом он получил кристаллы чистого кальция. Даже с позиций сегодняшнего дня этот опыт практически безупречен по замыслу и исполнению. Сегодня мы знаем из диаграммы состояния [14], что кальций и натрий ограниченно смешиваются в жидком состоянии, а в твердом – совершенно взаимно нерастворимы, поэтому из жидкой смеси с избытком натрия при медленном охлаждении металлического расплава действительно можно выделить кристаллы кальция.

Изложенные здесь и далее научно-исторические сведения цитируются нами по уникальной для своего времени книге «Руководство по технической электрохимии. Т. III. Технический электролиз расплавленных сред», которая была издана под редакцией С.А. Плетенева в 1936 г. [28]. Книга является переводом с работы на немецком языке с аналогичным названием в оригинале, изданной в Лейпциге в 1934 г. под редакцией известного в Европе профессора высшей технической школы г. Шарлоттенбург и научного консультанта известнейшей в то время фирмы «Сименс-Хальске», доктора-инженера Виктора Энгельгардта.

Вернемся к истории развития электрохимического метода получения кальция. После амальгамной эпопеи начала XIX в. наступило затишье, и лишь около 1855 г. в лаборатории Роберта Бунзена в Германии его ученик Матиссен начал эксперименты по электролизу расплавленных хлоридов кальция и бария в целях выделения этих металлов.

В этих опытах Матиссен обнаружил явление «распыления» кальция и особенно бария в их расплавленных хлоридах, что сильно снижало выход по току (для бария – до нуля). К тому времени Бунзен на примере получения магния электролизом уже установил необходимость применения высоких катодных плот-

ностей тока. Вероятно, он подсказал Матиссену, как можно повысить выход по току этим путем, и Матиссен установил катод из железной проволоки так, чтобы ее короткая горизонтальная часть только касалась поверхности расплавленного хлорида кальция. В этом варианте при высокой катодной плотности тока кальций выделялся на «катоде касания» в виде мелких шариков «размером с горчичное семя», покрытых пленкой расплавленной соли. Таким образом, Матиссен впервые получил кальций технической чистоты электролизом расплавленной соли и можно было исследовать наиболее важные его физические свойства.

И вновь в этой области исследований наступило затишье. В 1882 г. с изобретением динамо-машины появился мощный и стабильно работающий источник постоянного тока, к тому же стоимость такой электроэнергии была на порядки ниже, чем в вольтовом столбе. Все это послужило новым толчком в развитии технической электрохимии, в том числе с промышленными перспективами производства активных щелочных и щелочно-земельных металлов.

В 1893 г. Борхерс и Штохем несколько улучшили метод Матиссена, применив охлаждаемый катод касания, и получили кальций в виде губки. В 1902 г. Руфф и Плато впервые использовали для электролиза эвтектическую смесь  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ , более легкоплавкую, чем чистый  $\text{CaCl}_2$ . Этот электролит позже задействовали в технологии электролиза с «катодом касания».

С 1886 по 1903 г. в Германии инженеры-исследователи Зуттер и Редлих разрабатывали промышленный способ получения кальция с использованием охлаждаемого железного катода касания, который медленно поднимался из солевого расплава, так что кальций получался в форме грушеобразного стержня (рис. 1.4). В 1903 г. Зуттер и Редлих в соавторстве с Ратенау оформили патент Германии № 155433 на способ и создали электролизер для получения кальция по этому методу, и уже в 1904 г. по этой технологии заработал завод в

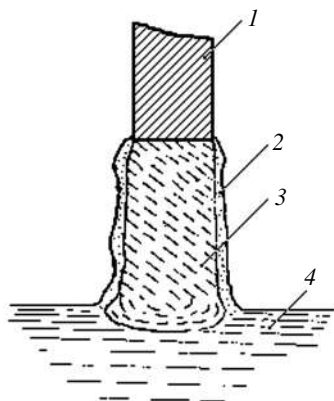


Рис. 1.4. «Груша»  $\text{Ca}$  на охлажденном катоде касания (цит. по: [26]):  
1 – железный катод касания, 2 – твердая пленка электролита, 3 – кальций, 4 – электролит

г. Биттерфельд (восточная Германия); первым его директором стал Ратенау, и этот завод проработал до 1945 г.

В России сведения об этой технологии впервые подробно были изложены в книге П.П. Федотьева «Электрометаллургия». Часть II. 1923 г. (цит. по: [27]). В настоящее время она повсеместно вытеснена более производительной и экономичной технологией электролиза с жидким медным катодом. Подробнее о ней см. далее. Тем не менее опыт многолетней эксплуатации таких электролизеров позволил накопить и проанализировать ценнейшие сведения о негативном влиянии разных факторов на ход электролиза и выход по току. В частности, было показано вредное воздействие на ход электролиза остаточной влаги в недостаточно просушенном  $\text{CaCl}_2$ , загружаемом в электролизеры, повышенной влажности воздуха и наличие примесей железа в электролите; железо является катализатором реакции высокотемпературного гидролиза  $\text{CaCl}_2$ , в том числе на границе электролит – влажный воздух:



Появление взвеси  $\text{CaO}_{\text{тв}}$  в электролите обуславливало увеличение его вязкости и прогрессирующее шлакование ванны. В работе [1] указано, что производительность кальциевых ванн-электролизеров в периоды повышения влажности воздуха (весна, дождливое лето, дождливая осень) снижалась в 2 раза и более. Наличие  $\text{CaO}$  в электролите приводило к совместному разряду ионов хлора и кислорода на графитовом аноде с образованием смеси  $\text{Cl}_2 + \text{CO}_2 + \text{COCl}_2$ ; соответственно возрастал расход анода.

Еще в начале XX в. опытным путем было установлено, что растворимость кальция в расплаве  $\text{CaCl}_2$ , открытая Матиссенем, возрастает с повышением температуры. Для объяснения этого явления в 1902 г. Борхерс и Штохем, а в 1909 г. Велер и Родевольд впервые выдвинули гипотезу о том, что кальций, растворенный в расплаве  $\text{CaCl}_2$ , существует в форме субхлорида  $\text{CaCl}$  и его устойчивость увеличивается с ростом температуры (цит. по: [29]). Растворенный субхлорид окисляется на аноде хлором до  $\text{CaCl}_2$ , а у катода он вновь образуется по реакции



Таким образом, часть тока электролиза расходуется на перезаряд ионов  $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^+$ , снижая выход металла по току.

Из выражения константы равновесия реакции (1.29):

$$a_{\text{CaCl}_{\text{p-p}}} = \sqrt{ka_{\text{CaCl}_2 \text{ p-p}} a_{\text{Ca}}} \quad (1.30)$$

следует, что активность  $\text{CaCl}$  в электролите можно уменьшить, понизив активность металлического кальция в равновесии, т. е. использовать жидкий катодный сплав  $\text{Ca-Me}$  в целях последующей вакуумной отгонки кальция. Неудивительно, что к этой мысли пришли многие исследователи независимо друг от друга. Тогда же стало ясно, что температуру процесса электролиза нужно уменьшать до минимально возможной. Так создавались предпосылки для создания технологии электролиза с применением жидкого медно-кальциевого катода. И такой способ и технология были разработаны в 1946 г. российскими учеными Микулинским, Иоффе и Энглином [30]. В качестве электролита был предложен расплав  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  (20 мас.%) эвтектического состава ( $t_{\text{пл}} = 640^\circ\text{C}$ ) с оптимальным интервалом температур электролиза  $650\ldots 715^\circ\text{C}$ . В этом интервале концентрация  $\text{KCl}$  может изменяться в пределах 15–20 мас.%, не нарушая режим электролиза. По достижении в сплаве концентрации 65–75 мас.% кальций извлекают из ванны и отгоняют в вакууме. В остатке по окончании дистилляции содержится до 20–30 мас.% кальция, и его возвращают в электролизер [1]. Подробнее о сущности метода сказано в отдельной главе.

#### 1.4. СПЛАВЫ КАЛЬЦИЯ. ТЕРМОДИНАМИКА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

В современной технике масштабы практического использования сплавов многократно превышают таковые чистых металлов, которые, как правило, не обладают нужным комплексом свойств, необходимых для длительной работоспособности в условиях высоких удельных нагрузок различной природы, очень часто при повышенных и высоких температурах.

С этой точки зрения кальций занимает особое положение, поскольку в технических сплавах он присутствует, как правило, в виде модифицирующих добавок небольшой концентрации в составе мелкодисперсных интерметаллидов. О практическом использовании двойных и многокомпонентных сплавов кальция см. далее. Кроме того, современный электрохимический способ получения кальция основан на применении жидкого катода из сплава кальций–медь.

Попытки получения сплавов кальция электролизом расплавов на основе  $\text{CaCl}_2$  предпринимались еще в конце XIX в. Известны патенты Германии: № 110548 (1898 г.) по способу получения сплава кальций – свинец, № 144777 (1902 г.), в котором впервые был предложен кроме свинца также катод из жидкого алюминия (цит. по: [28]).

В данной главе мы остановились на описании свойств и методов получения только тех сплавов кальция, которые имеют самостоятельное техническое применение или образуются как промежуточный продукт при получении металлического кальция различными методами.

### 1.4.1. Сплавы Ca–Pb

На ДФР Ca–Pb [14] имеется четыре интерметаллида, два из которых плавятся конгруэнтно:  $\text{CaPb}_3$  при 660 °С и  $\text{Ca}_2\text{Pb}$  при 1205 °С (рис. 1.5). Растворимость кальция в твердом свинце незначительна: при эвтектической температуре 356,1 °С она достигает 0,36 ат.% и заметно уменьшается с понижением температуры (до 0,05 ат.% при 0 °С). Закалка из жидкого состояния повышает максимальную растворимость кальция в твердом свинце до 0,95 ат.% при 326,1 °С. Для технологии электрохимического получения сплавов Ca–Pb интересен температурный интервал 700...800 °С. В соответствии с линией ликвидуса от чистого свинца область гомогенных жидких сплавов ограничивается следующими предельными концентрациями кальция:

$t, ^\circ\text{C}$	675	700	725	750	775	800	825	850
Ca, ат.% . . . .	37,2	38,0	38,9	40,0	41,2	42,5	43,8	45,2
Ca, мас.% . . .	10,29	10,60	11,20	11,43	12,05	12,51	13,11	13,76

Наиболее надежные термодинамические величины образования твердых ИМС в системе Ca–Pb, систематизированные и оптимизированные из данных различных методов, представлены в работе [31]:

ИМС	$\text{CaPb}_3$	$\text{CaPb}$	$\text{Ca}_5\text{Pb}_3$	$\text{Ca}_2\text{Pb}$
$\Delta_f H$ , кДж/(моль.ат.) . . .	–35,0	–56,6	–59,7	–61,7
$\Delta_f S$ , Дж/(К·моль.ат.) . .	–9,8	–10,8	–9,3	–10,5

В работе [32] методом исследования равновесия между  $\text{CaS}_2$  и жидким свинцом определена зависимость коэффициента ак-

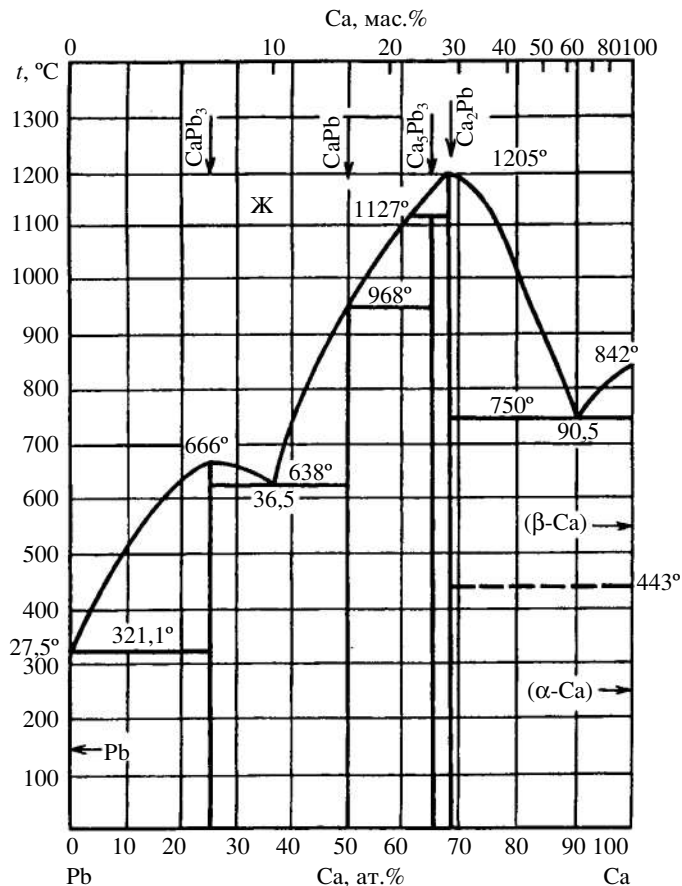


Рис. 1.5. Диаграмма фазовых равновесий Ca–Pb [14]

тивности кальция  $\gamma_{\text{Ca}}$  от его мольной доли в жидком сплаве со свинцом ( $X_{\text{Ca}}$ ):

$$\log \gamma_{\text{Ca}} = \alpha(1 - X_{\text{Ca}})^m / T^k, \quad (1.31)$$

где  $\alpha = -11440$ ;  $m = 0,507$ ;  $K = 1,117$ . Мы рассчитали из этого уравнения коэффициенты активности, а затем активность кальция при заданных величинах мольной доли  $X_{\text{Ca}}$  от 0,05 до 0,38 в пределах жидкого гомогенного сплава при 973 К:

$X_{Ca}$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,38
$\gamma_{Ca} \cdot 10^5$	0,756	1,04	1,44	2,02	2,86	4,10	7,49
$a_{Ca} \cdot 10^5$	0,038	0,104	0,216	0,500	0,715	1,23	2,85

Таким образом, в жидких сплавах Ca–Pb налицо большие отрицательные отклонения от закона Рауля для обоих компонентов. Эти данные соответствуют концепции о связи термодинамических свойств твердых и жидких сплавов с их фазовыми диаграммами [33]. Согласно ей, наличие на ДФР одного или нескольких интерметаллидов с большой энергией связи компонентов соответствуют отрицательные отклонения активности обоих компонентов от закона Рауля в жидких сплавах.

По величине активности кальция или любого другого металла в поверхностном слое сплава можно рассчитать величину деполяризации процесса выделения металла  $Me_1$  на любом жидком катоде из металла  $Me_2$  по уравнению Нернста:

$$\Delta E_{\text{деп}} = -\frac{RT}{nF} \ln a_{Me_1(Me_2)}^s. \quad (1.32)$$

Отсюда следует, что в самом начале катодного осаждения, когда активность металла  $Me_1$  на поверхности жидкометаллического катода из  $Me_2$  близка к нулю, величина деполяризации максимальна (теоретически бесконечно большая, а практически не более 1,2–1,5 В), быстро уменьшается с ростом  $a_{Me_1(Me_2)}^s$  и становится равной нулю при  $a_{Me_1(Me_2)}^s = 1$  (случай осаждения металла на собственной подложке) [34].

Взаимосвязь катодной плотности тока, величины деполяризации и поверхностной концентрации кальция в катодном свинце численно показана в работе [35]. Эти величины рассчитаны из катодных поляризационных кривых в расплавах  $CaCl_2$ – $NaCl$  (48 мол.%),  $CaCl_2$ – $KCl$  (75 мол.%) и  $CaCl_2$ – $CaF_2$  (20 мол.%) при 973 К, данных работы [29] по величинам активности кальция в жидких сплавах и теоретически рассчитанного потенциала выделения чистого кальция из расплава  $CaCl_2$ – $CaF_2$  (–3,431 В при 937 К):

$i_k, A/cm^2$ . . . . .	0,06	0,13	0,25	0,40	0,63	1,00	1,26	1,99
$\Delta E_{\text{деп}}, В$ . . . . .	0,88	0,82	0,76	0,72	0,68	0,64	0,62	0,58
$[Ca]_s, \text{мол.}\%$ . .	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	0,25	0,70	1,30	2,50	5,0	10,00

Эти результаты хорошо иллюстрируют связь катодной плотности тока и поверхностной концентрации кальция в катодном



неперемешиваемом сплаве, но они не могут служить конкретной технологической рекомендацией для мощных промышленных электролизеров по ряду причин, о которых сказано далее.

Как указано выше, первые попытки получения сплавов Са–Рb электролизом расплавленного СаCl<sub>2</sub> или двухкомпонентных электролитов на его основе предпринимались с 1898 г. Уже к 1913 г. немецкие электрохимики Мольденхауэр и Андерсен установили, что в затвердевшем поверхностном слое свинцового катода содержалось до 82 мас.% Са, при этом выход по току (уже после часового электролиза) снизился ниже 25 мас.%. Это же явление наблюдали американские ученые – технологи Фрэри, Коуэн, Симпкинс и Херс в 1920–1921 гг. в лабораторных и полупромышленных опытах (железный тигель с 2 т электролита с гарниссажем из застывшей соли на его боковых стенках) на заводе фирмы «United Lead Co» (цит. по: [28, 36]). Используя жидкий свинцовый катод они подвергали электролизу чистый СаCl<sub>2</sub> и эвтектику СаCl<sub>2</sub>–ВаCl<sub>2</sub>, получая сплавы Са–Рb и Са–Рb–Ва с содержанием кальция до 7 мас.%. Авторы пришли к мысли о необходимости перемешивания жидкого катодного сплава для выравнивания его поверхностного и объемного составов.

С большой долей вероятности автором блестящей идеи гарниссажа и ее практической реализации является Фрэри (1921 г.), поскольку более ранних сведений об авторах этого технологического приема не имеется в нашем распоряжении. Как следует из обзоров в работах [28, 36], запатентовали эту идею братья Матезиусы в 1920 г. [37], хотя многие исследователи ранее приходили к мысли о необходимости принудительного перемешивания жидкого катодного сплава.

В 1923–1924 гг. немецкие электрохимики Еллинек и Червинский подвергли электролизу расплав СаCl<sub>2</sub>–NaCl со свинцовым катодом, получили тройные сплавы свинца с кальцием и натрием и установили зависимость состава сплава от состава электролита (цит. по: [39]).

Первые сведения о получении в России двойных сплавов Ва–Рb и Са–Рb электролизом расплавов СаCl<sub>2</sub>–СаF<sub>2</sub> (16 мас.%) и ВаCl<sub>2</sub>–KCl (30 мас.%) содержатся в статье профессора Бочвара, 1925 г. [38]. Были получены сплавы с содержанием Са до 60 мас.% и Ва до 14 мас.%. Содержание калия в сплаве Ва–Рb не превышало 0,1 мас.%. Режимы электролиза не указаны. Работа в основном металлографическая, в ней исследованы механические

кие свойства сплавов и их стойкость к окислению на воздухе при комнатной температуре и к коррозии в воде.

В 1927 г. Целиков и Вазингер проводили лабораторные опыты по электролизу эвтектической смеси  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  с жидким свинцовым катодом при 700...800 °С в течение от 3 до 8 ч. Было установлено, что приемлемый выход по току ~90% может быть достигнут только при искусственном перемешивании электролита и жидкого катодного сплава. В этих условиях удавалось поднять катодную плотность тока до 1,5–1,6 А/см<sup>2</sup> и получить концентрацию кальция в сплаве до 8 мас.% (цит. по: [3]).

В 1931 г. опубликована статья [36], в которой подробно изложены история и библиография исследований по получению сплавов кальция со свинцом в Европе и США, изучению их свойств, областей применения в технике, в том числе военной. В отдельном разделе «Электролиз» описаны опыты по электрохимическому получению сплавов  $\text{Ca--Pb}$ , а в разделе «Сплавы кальция с медью» – опыты по получению этих сплавов методом сплавления компонентов под флюсом  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ . По результатам исследований внесены уточнения в диаграммы состояния этих сплавов. Электролизу подвергалась смесь  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  (13 мас.%), близкая по составу к эвтектической, с жидким свинцовым катодом в железном тигле без принудительного перемешивания. По мере осаждения кальция катодный сплав «становился все более тугоплавким» и для продолжения процесса электролиза приходилось увеличивать напряжение (и силу тока). Автор пишет, что для получения сплавов с 9 мас.% Са и выше необходимо было поддерживать температуру около 800 °С. Оптимальное напряжение на ванне – 18 В. Автор выполнил химический и металлографический анализы катодных сплавов после разной длительности электролиза, обнаружил обогащение поверхностного слоя кальцием по сравнению с объемным составом и пришел к заключению о необходимости перемешивания сплава в ходе электролиза. Он же указывает, что при сильном пересыщении поверхностного слоя катодного сплава кальцием последний отрывается от катода, всплывает в виде капель на поверхность электролита и сгорает. Электролиз при этом приходится вскоре прекращать по причине анодного эффекта на угольном аноде. Автор считает весьма затруднительным получение сплава с содержанием кальция выше 10 мас.%; при условии наличия гарниссажа из застывшей соли на боковых стенках железного тигля нет необходимости во внешнем подогреве эле-

ктролизной ванны, поскольку выделяющегося в ходе электролиза джоулевого тепла и теплового эффекта сплавообразования достаточно для поддержания электролита в расплавленном состоянии. Выход металла по току не рассчитывался.

В 1938 г. Григорьев (ГИНЦВЕТМЕТ) исследовал ряд электролитов для электрохимического получения сплавов Ca–Pb и показал, что наилучших результатов удается достичь в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$  эвтектического состава. В нем был получен сплав с содержанием кальция до 11 мас.% при катодной плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$ , без перемешивания, с выходом по току до 96% (цит. по: [3]). Температура процесса электролиза не указана, но она должна быть не ниже  $800^\circ\text{C}$ .

В работе Гуськова и Федорова (ВАМИ, 1938–1939 г.) электролизу с жидким свинцовым катодом подвергали безводный  $\text{CaCl}_2$  марки «ХЧ» при  $800\ldots 1000^\circ\text{C}$ . Было установлено, что при содержании кальция в катодном сплаве 1–2 мас.% повышение плотности тока от  $0,1$  до  $2,0 \text{ А/см}^2$  не нарушает нормального течения процесса. Для дальнейшего увеличения выхода по току и содержания кальция в сплаве приходится снижать катодную плотность тока или интенсивно перемешивать сплав (цит. по: [3]).

В 1940 г. была опубликована статья Алабышева [39] об условиях получения свинцово-кальциевого сплава электролизом расплава  $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$  (55 мол.%) со свинцовым катодом и графитовым анодом. Температура опыта  $650^\circ\text{C}$ , сила тока  $20 \text{ А}$ , катодная плотность тока  $0,65 \text{ А/см}^2$ , анодная –  $0,2 \text{ А/см}^2$ , длительность электролиза  $2,0\text{--}2,5 \text{ ч}$ . Изучена зависимость выхода по току от плотности тока, температуры и концентрации кальция в сплаве. Установлено, что высокий выход по току (93,3%) возможен только для небольших (до 4,85 мас.%) концентраций кальция в сплаве без его принудительного перемешивания. При предельной катодной плотности тока  $1 \text{ А/см}^2$  с непрерывным перемешиванием катода достигнута концентрация кальция в сплаве 7,6 мас.% и натрия 0,3 мас.% при 83%-м выходе по току. Для получения более богатых кальцием сплавов нужно было поднимать температуру в ванне до  $750^\circ\text{C}$  и выше, но при этом уменьшается выход по току, что автор связывает с увеличением растворимости кальция (и натрия) в электролите. В опытах без перемешивания после 65–70 мин. электролиза наблюдались всплытие натрия на поверхность электролита и его сгорание.

По результатам этих опытов автор делает заключение, что для получения сплавов с содержанием кальция выше 5,5–6,0 мас.%

температура электролита должна быть выше 660...670 °С, чтобы катодный сплав не загустевал даже при перемешивании. Это вполне согласуется с ДФР Ca–Pb (см. рис. 1.5), где область жидких гомогенных сплавов находится выше температуры плавления ИМС  $\text{CaPb}_3$  (666 °С). Оптимальная катодная плотность тока не более 1 А/см<sup>2</sup>.

В этой же работе исследована стойкость сплавов к окислению на открытом воздухе, в закрытом боксе, влажном воздухе (эксикатор с водой) и сухом воздухе (эксикатор с осушителем  $\text{CaCl}_2$ ) в течение 98 и 214 сут. Показано, что образцы сплавов с содержанием 6,2–7,6 мас.% Ca и 0,30–0,62 мас.% Na лучше всего сохраняются в сухом воздухе над  $\text{CaCl}_2$ , чуть хуже на открытом воздухе и хуже в закрытом боксе. Образцы твердой корки с поверхности сплава с содержанием 20 мас.% Ca и 1 мас.% Na (в соответствии с ДС это двухфазный сплав  $\text{CaPb} + \text{Ca}_5\text{Pb}_3$ ) интенсивно окислялись даже в сухом воздухе. Для защиты от окисления и коррозии сплавов с содержанием кальция не более 5–6 мас.% и натрия 0,3 мас.% при хранении на воздухе рекомендована защитная смазка из 80 мас.% цилиндрического масла и 20 мас.% церезина.

В 1948 г. Сериков [40] проводил опыты по электролизу технического хлорида кальция при 750...850 °С с жидким свинцовым катодом без его принудительного перемешивания. Хлорид кальция сушили при 400...500 °С. Через 2–3 ч после начала электролиза наблюдалось горение кальция на поверхности электролита. Автор объяснил это явление образованием богатой кальцием твердой корки на поверхности катода и последующими выделением чистого кальция на этой катодной корке, его всплыванием и сгоранием на поверхности электролита в атмосфере воздуха. По мнению автора, для предупреждения этих явлений в процессе электролиза нужно поднимать температуру с 750 до 850 °С к концу электролиза, но при этом сокращается выход по току. Электролиз проводили при  $i_k = 0,7\text{--}1,0$  А/см<sup>2</sup>,  $i_a = 1,5\text{--}2,0$  А/см<sup>2</sup>, был получен сплав с содержанием кальция 2,0–2,5 мас.%; выход по току до 50%.

С учетом всех ранее полученных результатов в 1956 г. в ВНИИЦВЕТМЕТе проведены опыты по получению лигатуры Ca–Pb в укрупненном опытном электролизере собственной конструкции с предельно возможной токовой нагрузкой 400 А [41]. В качестве электролита был взят «технический  $\text{CaCl}_2$  с температурой плавления 655 °С». Если учесть, что температура плавления

ния чистого  $\text{CaCl}_2$  равна  $775^\circ\text{C}$  [6], то очевидно, что в работе использована плохо обезвоженная соль либо с примесью  $\text{NaCl}$ . Соль сушили при  $200\ldots 250^\circ\text{C}$ ; после такой сушки в соли содержалось до 10,6 мас.% остаточной влаги. Как указывает автор, «дальнейшее обезвоживание соли происходило уже в электролизере». Было проведено два опыта длительностью 52 (первый) и 66 ч (второй). В первом опыте температуру электролита поддерживали на уровне  $720\ldots 750^\circ\text{C}$ ,  $i_k = 0,54 \text{ A/cm}^2$ ,  $i_a = 4,46 \text{ A/cm}^2$ , с перемешиванием катодного свинца. Получено 144,3 кг лигатуры с содержанием 2,64 мас.%  $\text{Ca}$ , выход по току 56,1%, расход электроэнергии  $33,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг Ca}$  (в лигатуре). Во втором опыте использовали  $\text{CaCl}_2$ , высушенный при  $400^\circ\text{C}$  (по Серикову), поэтому температура электролиза была  $750\ldots 800^\circ\text{C}$ , сила тока  $250 \text{ A}$ ,  $i_k = 0,8\text{--}1,0 \text{ A/cm}^2$  с непрерывным перемешиванием сплава;  $i_a = 6,36 \text{ A/cm}^2$  (такая высокая плотность тока на углеродитовом аноде возможна только при больших концентрациях в электролите ионов  $\text{O}^{2-}$  и (или)  $(\text{OH})^-$ , поскольку в чисто хлоридных электролитах анодный эффект наступает при гораздо меньших плотностях тока [42]). Использование данных условий электролиза позволило достичь средней концентрации кальция в сплаве 4,43 мас.%. В отдельном трехчасовом опыте с использованием химического анализа концентрации кальция в сплаве было установлено, что выход по току уменьшается с 55 до ~28% с ростом плотности тока и соответственно концентрации кальция в сплаве. По результатам опытов сделаны выводы о технической возможности получения сплава-лигатуры  $\text{Ca-Pb}$  с содержанием кальция до 4–5 мас.%, с непрерывным перемешиванием катодного сплава, с выходом по току не ниже 50% и расходом электроэнергии ~40  $\text{кВт}\cdot\text{ч/кг Ca}$  (в лигатуре). В заключении делается вывод о необходимости испытания на полупромышленной электролизной ванне с силой тока 2–5 кА.

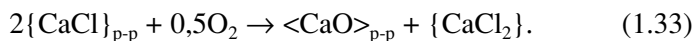
Такое испытание было проведено в 1956 г. на Лениногорском свинцовом заводе (Казахстан) при методическом руководстве ВНИИЦВЕТМЕТа [3]. Для этого был сконструирован и изготовлен электролизер с номинальной токовой нагрузкой 2 кА, с перемешиванием катодного сплава. Схема электролизера представлена в работе [3]. Плотность тока  $i_k = 1,2 \text{ A/cm}^2$ . Температуру электролита можно было регулировать напряжением на ванне в пределах  $700\ldots 900^\circ\text{C}$  для исследования влияния температуры на содержание кальция в сплаве и выход по току. В остальных случаях температуру электролита поддерживали на

уровне  $750 \pm 10$  °С, напряжение на ванне при этом 8–12 В. Выпуск катодного металла – один раз в неделю (цит. по: [3]). Электролитом служил технический  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , «подсушенный в сушильном шкафу при 200...250 °С». При его загрузке в электролизер наблюдали «интенсивное бурление электролита» – выделение паров воды. При 750 °С изучено: влияние длительности электролиза (а фактически – концентрации кальция в сплаве) на выход по току (понижался с 88 до 21% за сутки электролиза), при этом концентрация кальция в сплаве увеличилась с 2,5 (2 ч) до 7,3 мас.% (22 ч). С возрастанием температуры от 750 до 900 °С выход по току снижался с 89,3 до 33,7%, одновременно содержание кальция в сплаве сокращалось с 3,52 до 1,33 мас.%. Руководитель работ В.В. Родякин объясняет этот факт повышением растворимости кальция в собственном расплавленном хлориде, а затем диспропорционированием субхлорида на более «холодной» поверхности электролита с выделением мелкодисперсного кальция и его сгоранием на воздухе.

Как мы указывали ранее, вызывает большое недоумение сама возможность работы электролизера с электролитом из  $\text{CaCl}_2$  при 700 и 750 °С, так как температура плавления чистого  $\text{CaCl}_2$  равна 775 °С [6].

По результатам испытаний сделаны выводы об экономическом преимуществе электролитического способа получения сплава  $\text{Ca-Pb}$  перед другими методами.

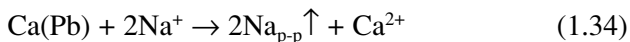
На I Всесоюзном совещании по физической химии и электрохимии расплавленных солей и шлаков 1960 г. В.В. Родякин [43] представил доклад об исследовании скорости селективной коррозии кальция из жидких сплавов  $\text{Pb-Ca}$  (1,05–6,65 мас.%) в расплавах  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  (10–40 мас.%) без тока. По изменению потенциала сплавов от времени выдержки, измеренных относительно свинцового электрода сравнения в атмосфере воздуха и аргона, и по данным химического анализа сплавов до испытаний и после них на содержание кальция сделаны выводы о том, что с наибольшей скоростью кальций селективно растворяется в расплаве  $\text{CaCl}_2$  по реакции (1.29) и затем окисляется на границе расплав–воздух:



В атмосфере аргона этот процесс сильно замедляется.

В расплавах  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  в атмосфере аргона скорость селективной коррозии кальция из сплавов увеличивается с возраста-

нием концентрации NaCl; этот факт автор объясняет наличием реакции вытеснения:



с удалением натрия из расплава в виде пара и его конденсацией в «холодной» зоне реактора. Название этой работы не соответствует ее содержанию; тем не менее ценность полученных экспериментальных результатов не вызывает сомнений.

В том же 1960 году опубликована статья [44], посвященная получению сплавов Pb–Ca–Na электролизом расплавов  $\text{CaCl}_2$ –NaCl разного состава. Задача исследования – разработка технологии получения кальциевых баббитов и свинцово-кальциевой лигатуры на подвижном свинцовом катоде, а также проверка полученных результатов в полупромышленном масштабе. Для этого был сконструирован, изготовлен и испытан опытный электролизер с токовой нагрузкой 2 кА; по нашему мнению, конструкция этого электролизера – самая удачная и продуманная (его схема приведена в статье).

Основные исследования проведены на лабораторном электролизере с токовой нагрузкой 75 А, так же с перемешиванием катода. Катодную плотность тока изменяли дискретно 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 А/см<sup>2</sup>. Количество электричества во всех опытах было одинаковым и составляло 25 А·ч, масса свинцового катода до электролиза – 1 кг, аноды из графита с предварительной пропиткой ортофосфорной кислотой для защиты от окисления на воздухе.

Исследована зависимость содержания кальция и натрия в катодном сплаве от состава электролита и плотности тока. Установлено, что кальциевые баббиты, соответствующие ГОСТу, получают при использовании электролита  $\text{CaCl}_2$ –NaCl (61,5 мас.%), при  $i_k = 1$  А/см<sup>2</sup>, температура 750 °С. Для получения более богатых по кальцию лигатур необходимо снижать массовую концентрацию NaCl до 35 мас.% и ниже. Температуру процесса нужно поддерживать примерно на 100 °С выше точки ликвидуса (по ДС). Для получения лигатур с содержанием кальция 3,0–3,5 мас.% использовали плотность тока  $i_k = 1,5$  А/см<sup>2</sup>. Выход кальция и натрия по току в условиях перемешивания катода составил от 84,5 до 96,8% для всех составов сплавов.

Результаты, полученные в лабораторном электролизере, были подтверждены на полупромышленном электролизере с токовой нагрузкой 1,5 кА. Установлено, что за 8 ч электролиза кон-



центрация кальция увеличивается почти линейно до 0,9 мас.%, натрия – по параболе – до 0,74 мас.%, а выход по току плавно снижается с 98 до 80%. Интересно, что в начале электролиза выход по току кальция и натрия не превышал 5%; авторы объясняют этот факт тем, что в начале процесса идет фактически предварительный (очистной) электролиз для удаления остаточной воды и электроположительных примесей. После этого электролиз шел вполне устойчиво с выходом по току от 80 до 90% в разных опытах. Был обнаружен еще один интересный факт: из максимально очищенного электролита на свежем свинцовом катоде выделяется преимущественно натрий и только после 5,5 ч электролиза концентрации натрия и кальция выравниваются, далее преимущественно выделяется кальций. В конце процесса содержание кальция в лигатуре достигает 2,27 мас.%, а натрия – не более 0,16 мас.%. В статье приведены технико-экономические расчеты себестоимости тонны баббита, полученного пирометаллургическим способом и электролизом солевого расплава; показано, что себестоимость тонны лигатуры, полученной электролизом, ниже на 67,5%. Экологические аспекты – оценка количества и степени опасности вредных выбросов в окружающую среду – не учитывались при расчетах для обоих процессов. Авторы считают, что полученные результаты являются научной основой электрохимической технологии получения кальциевых баббитов.

Через 22 года после публикации работы Гульдина с соавторами французские ученые опубликовали результаты своих исследований по получению сплавов Pb–Ca в лабораторном электролизере без принудительного перемешивания жидкого свинцового катода [45]. В качестве электролита был выбран расплав  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  (10 мас.%), анод графитовый, температура процесса 700 °C. Методом циклической вольтамперометрии показано, что напряжение разложения электролита зависит от длительности предварительного очистного электролиза (разница  $E_{\text{разл}}$  в начале и конце очистки достигает 1 В). Авторами тем же методом определена анодная плотность тока (1 А/см<sup>2</sup>), при превышении которой возникает анодный эффект. Для ее понижения авторы рекомендуют увеличивать площадь анода вертикальными прорезями на подошве анода. Этот прием позволяет интенсифицировать электролиз в тех случаях, когда нет возможности увеличивать габариты анода. Установлена линейная зависимость анодного перенапряжения от плотности тока: оно достигает 1,7 В при  $i_a = 1 \text{ А/см}^2$  (700 °C). В опытах по электролизу в лабораторном



электролизере при токе 12,25 А за 2 ч достигнуто насыщение гомогенного жидкого сплава кальция до ~10,5 мас.% (см. рис. 1.5), после чего следующие порции выделяющегося на катоде кальция связываются в интерметаллид  $\text{CaPb}$  ( $t_{\text{разл}} = 968^\circ\text{C}$ ), который формирует твердую корку на границе с электролитом, после чего выход по току быстро падает, поскольку на корке  $\text{CaPb}$  выделяется уже чистый кальций с его растворением в электролите. Все эти факты и последствия наблюдали исследователи в более ранних работах. Но только в данной работе достигнут рекорд по величине выхода по току (~99,5% в начале электролиза и ~95% в конце) и концентрации кальция в катодном сплаве (10,5–11,0 мас.%) в электролизере без принудительного перемешивания жидкого катода, при оптимальной катодной плотности тока 0,65 А/см<sup>2</sup> и температуре 710 °С.

Похожие результаты были получены Волковичем с соавторами [46] в 1988 г. Ими были изучены закономерности разряда кальция на жидких катодах из цинка, свинца и алюминия; установлена зависимость выхода кальция по току от катодной плотности тока, температуры, состава электролита и концентрации кальция в сплаве. При электролизе расплава  $\text{KCl-CaCl}_2$  (27 мол.%) в лабораторном электролизере при 700 °С и  $i_k = 0,4$  А/см<sup>2</sup> была достигнута концентрация кальция в сплаве 7,5 мас.% (18,7 ат.%) при максимальном выходе по току 85%. Эти показатели немного хуже, чем у французских исследователей [45].

Из анализа результатов перечисленных исследований по получению сплавов  $\text{Ca-Pb}$  электролизом  $\text{CaCl}_2$  или расплавов на его основе можно сделать следующие выводы. Получение гомогенных жидких сплавов-лигатур с содержанием кальция 10–12 мас.% в электролизерах с небольшой токовой нагрузкой без принудительного перемешивания или циркуляции катодного сплава весьма затруднительно. В основе этих затруднений лежат специфические особенности осаждения металлов на чужеродной подложке, сопряженного со сплавообразованием. Процесс реализуется двумя условно однонаправленными потоками: 1 – поток ионов осаждаемого металла из электролита на жидкометаллический катод из другого металла:

$$\Pi_1 = D_i(C_{\text{б}} - C_{\text{пов}})/\delta_{\text{эл}}, \text{ моль/см}^2 \cdot \text{с}, \quad (1.35)$$

который можно выразить и через катодную плотность тока:

$$i_k = \Pi_1 nF = nFD_i(C_{\text{б}} - C_{\text{пов}})/\delta_{\text{эл}}, \text{ А/см}^2, \quad (1.36)$$

и 2 – поток осажденного металла с поверхности в объем жидкого катода, реализуемый путем диффузии, часто с добавлением конвекции разного типа; в соответствии с законом Фика для диффузии

$$P_2 = D_{\text{ж}}(C_{\text{б}} - C_{\text{пов}})/\delta_{\text{Ме}}, \text{ моль/см}^2 \cdot \text{с}. \quad (1.37)$$

При условии единства неразрывности общего потока, если поток  $P_1$  больше потока  $P_2$ , то поверхностный слой катода обогащается осаждаемым металлом  $\text{Me}_1$  с образованием сначала ИМС (если таковые присутствуют на ДС), а затем и фазы чистого металла.

В гальваностатических условиях электролиза при заданной плотности тока поток  $P_1$  постоянен, в то время как диффузионный поток  $P_2$  замедляется со временем, так как увеличиваются  $C_{\text{б}}$  и путь диффузии  $\delta_{\text{Ме}}$  в уравнении (1.37). Все эти факторы приводят со временем к неравенству  $P_1 > P_2$  со всеми описанными негативными последствиями.

Еще одной функциональной причиной, затрудняющей электролитическое получение жидких сплавов  $\text{Ca-Pb}$ , являются большая разность критических мольных объемов компонентов [47] и меньшее поверхностное натяжение кальция; эти свойства определяют поверхностную активность кальция в жидких сплавах со свинцом в соответствии с базовыми критериями, изложенными в работе [48].

Следствием действия обоих названных физических факторов, действующих постоянно и одновременно, является обогащение поверхностного слоя жидкого катода-сплава кальцием. Противодействующими факторами, способствующими выравниванию поверхностного и объемного состава сплава, являются атомарная взаимная диффузия кальция и свинца и конвективное перемешивание сплава в результате местных градиентов плотностей и поверхностного натяжения.

Конвективная составляющая перемешивания жидкого сплава зависит от градиентов плотности и вязкости по высоте гомогенного жидкого слоя сплава, а также от характера распределения силовых линий тока при электролизе и электромагнитного перемешивания. Весь этот комплекс факторов действует только в мощных электролизерах с большой токовой нагрузкой (выше 2 кА). В лабораторных электролизерах (до 1 кА) главным фактором, определяющим интенсивность перемешивания жидкого металла, является его вязкость. Известно [5, 31, 32], что вязкость

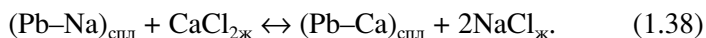
жидких гомогенных сплавов ЩМ и ЩЗМ с металлами, образующими прочные интерметаллиды, максимальна для состава самого тугоплавкого интерметаллида. Вязкость также быстро возрастает у двухфазных сплавов типа суспензий с возрастанием объемной концентрации твердой ультрадисперсной фазы. Для системы Ca–Pb в соответствии с ДФР (см. рис. 1.5) это области (ж + CaPb<sub>3</sub>) до 666 °С и (ж + CaPb) до 986 °С.

Из этого анализа литературных данных следует, что в малых и средних по мощности электролизерах естественное перемешивание жидкого катодного сплава недостаточно для эффективно выравнивания его состава. Неслучайно лучшие результаты по достигнутой концентрации кальция в сплаве и выхода по току получены в электролизерах с подвижным циркулирующим катодом или принудительным перемешиванием катодного сплава пропеллерной мешалкой.

**Другие методы получения сплавов Ca–Pb.** Из альтернативных способов получения сплава Ca–Pb известны и опробованы в полупромышленных масштабах три [3].

1. *Прямое сплавление свинца и кальция* производится в железных конусообразных тиглях с мелкими отверстиями в донной части. На дно тигля укладывают куски кальция, а затем струей жидкого свинца при 400...450 °С заполняют тигель наполовину. Жидкий свинец растворяет кальций, и сплав выливается через донные отверстия. Недостатки способа – потери кальция в результате окисления и неполное его усвоение при сплавообразовании.

2. *Натрийтермический способ* получения сплавов основан на реакции вытеснения кальция из CaCl<sub>2</sub> натрием в составе сплава со свинцом:



Процесс происходит в жидкой фазе при 700...750 °С. Состав получаемых сплавов определяется концентрацией CaCl<sub>2</sub> в смеси CaCl<sub>2</sub>–NaCl. Этим способом получают два вида сплавов:

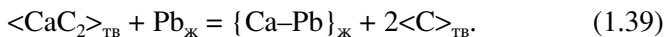
а) лигатуру, содержащую 2,5–3,0 мас.% Ca и 1,0–1,5 мас.% Na, в которую затем добавляют магний и используют для очистки свинца от висмута на свинцовых заводах;

б) кальциевый баббит, содержащий 0,85–1,15 мас.% Ca и 0,6–0,8 мас.% Na, для заливки вкладышей подшипников железнодорожных вагонов.

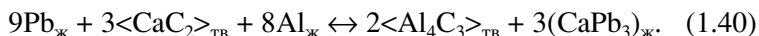
Недостатки такого способа получения сплавов – довольно высокий уровень потерь натрия в виде паров на всех этапах про-

цесса, а также использование металлического натрия для получения сплава Pb–Na (цит. по: [3]), хотя давно разработаны электрохимические технологии получения сплавов Pb–Na [49, 50].

3. *Карботермический способ* получения сплавов Ca–Pb разработан Кролем в 1916 г. и значительно усовершенствован к настоящему времени. Он основан на реакции

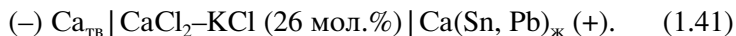


Усовершенствован этот способ использованием расплавленного флюса  $\text{CaCl}_2\text{–NaCl}$  (10–15 мас.%), что позволило снизить температуру процесса с 1200...1400 до 750 °С. Назначение флюса – растворение оксидной пленки на поверхности карбида кальция и свинца и далее защита сплава Ca–Pb от окисления. Добавка Al к реакционной смеси увеличивает скорость реакции и коэффициент использования кальция за счет реакции



Подробнее процессы описаны в монографии [3].

Оригинальный способ получения сплавов Ca–Pb и Ca–Sn предложен и опробован в лабораторном масштабе в работе [51]. В основе способа лежит процесс направленного самопроизвольного переноса кальция на жидкие свинец или олово в гальваническом элементе амальгамного типа:



Опыты проведены при 700 °С в атмосфере аргона. Плотность потока кальция в сплав при коротком замыкании внешней цепи элемента (1.41) больше, чем при разомкнутой, и, будучи выраженной в единицах плотности тока короткого замыкания, составляет в среднем 0,37 А/см<sup>2</sup> для олова и 0,16 А/см<sup>2</sup> для свинца при максимальных достигнутых концентрациях кальция 36,8 ат.% в олове и 42 ат.% в свинце, при выходе по току 98 и 100% соответственно. Теория процессов переноса в элементах типа (1.41) изложена в работе [52]. Предложенный способ получения сплавов кальция очень прост в исполнении, но для его реализации нужен металлический кальций.

**Свойства сплавов Ca–Pb [53].** При концентрации Ca 0,028 мас.% плотность твердых сплавов на основе свинца  $d = 11\,340 \text{ кг/м}^3$ ; 0,68 – 11 230; 1,95 – 11 000; 3,08 – 10 250; 5,08 – 9100; 6,94 – 8870; 9,27 – 8350; 16,60 – 6170.

При концентрации  $Pb = 0$  ат.% плотность твердых сплавов на основе кальция  $d = 1533$  кг/м<sup>3</sup>; 0,5 – 1603; 1,0 – 1622; 2,0 – 1709; 5,0 – 1952.

Сплавы с 4,6–25,6 мас.% Са имеют серый цвет, корольки ИМС  $Ca_2Pb$  – серебристо-серый с металлическим блеском. Плотность ИМС  $Ca_5Pb_3$  равна 5,58 г/см<sup>3</sup>. Присадка к свинцу всего 0,07 мас.% Са повышает его микротвердость с 71 до 123 МПа. При «старении» сплавов даже при комнатной температуре возрастают их твердость и прочность.

Сплав Са–Pb (50 ат.%) является сверхпроводником с критической температурой 7 К.

Сплавы кальция со свинцом легко окисляются во влажном воздухе как в жидком, так и в твердом состоянии, и скорость окисления увеличивается с повышением концентрации кальция в сплаве. Аналогично возрастает скорость их коррозии в разбавленных кислотах и аккумуляторной серной кислоте [53].

**Применение сплавов Са–Pb.** Основные области применения сплавов Са–Pb (часто с добавками Na, Ba, Mg):

- замена дорогостоящих сурьмы и олова в антифрикционных сплавах (бabbitах), пульном и шрапнельном свинце (актуально в начале XX века), защитных оболочках электрических кабелей ответственного назначения, типографских сплавах, аккумуляторных пластинах;
- использование в качестве лигатур для рафинирования и модифицирования структур некоторых марок стали, алюминиевых и медных сплавов;
- сплав Са–Mg–Pb (с соотношением Са:Mg = 1:2) используется для очистки свинца от висмута на свинцовых заводах.

#### 1.4.2. Сплавы Са–Al

ДФР этой системы из справочника [14] представлена на рис. 1.6. В системе имеются два интерметаллида:  $Al_4Ca$  (72,92 мас.% Al, разлагается выше 700 °C) и  $Al_2Ca$  (57,37 мас.% Al,  $t_{пл} = 1079$  °C). Последний представляет собой фазу Лавеса с металлическим типом связи (структурный тип  $MgCu_2$ ). Растворимость кальция в твердом алюминии равна 0,4 ат.% при 616 °C и 0,2 ат.% при комнатной температуре. Граница гомогенного расплава со

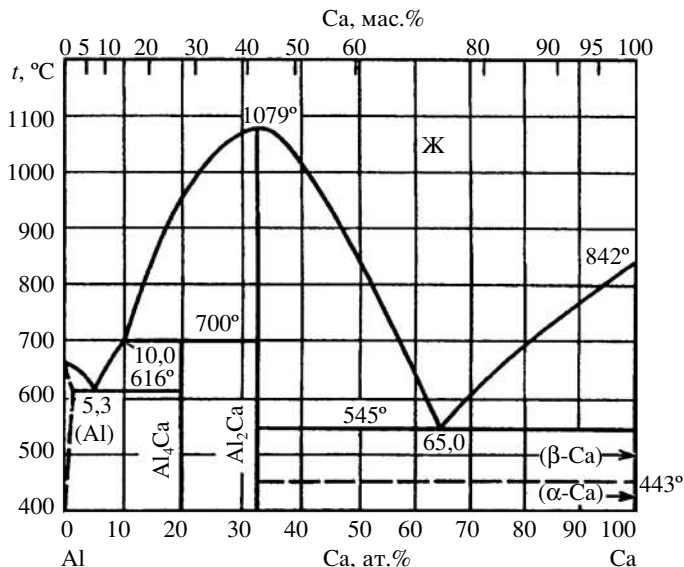


Рис. 1.6. Диаграмма фазовых равновесий Ca–Al [14]

стороны алюминия определяется следующими координатами точек линии ликвидуса:

$t, ^\circ\text{C}$	700	750	800	850
Ca, ат. % . . . . .	10,00	11,80	13,50	15,40
Ca, мас. % . . . . .	14,17	16,58	18,82	21,29

Термодинамические свойства твердых и жидких сплавов Al–Ca исследованы разными методами. Для твердых интерметаллидов наиболее достоверными являются данные Нотина и Герца с соавторами [31], которые определили свободные энергии Гиббса образования ИМС  $\text{Al}_4\text{Ca}$  и  $\text{Al}_2\text{Ca}$  методом ЭДС с твердым электролитом  $\text{CaF}_2$  и независимо – их энтальпии образования калориметрическим методом. Это сочетание данных позволило им по уравнению Гиббса–Гельмгольца вычислить более достоверные величины изменения образования твердых  $\text{Al}_4\text{Ca}$  и  $\text{Al}_2\text{Ca}$ . Ими рекомендованы следующие оптимизированные величины (Дж/моль):

$$\Delta_f G_{<\text{Al}_4\text{Ca}>} = -92000 + 6,90T \quad (800\text{--}973 \text{ K}); \quad (1.42)$$

$$\Delta_f G_{<\text{Al}_2\text{Ca}>} = -100200 + 19,35T \quad (800\text{--}1352 \text{ K}). \quad (1.43)$$

Эти величины почти вдвое меньше тех, что представлены в более ранних справочниках и базах данных, например в [5].

В работе [54] методом поляризационных кривых в солевых расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$  (48 мол.%) и  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  (6 мол.%)– $\text{NaCl}$  (42 мол.%) при 800 К было исследовано катодное внедрение кальция в твердый алюминий. На поляризационных кривых четко фиксировались два участка стабилизации потенциала – по числу интерметаллидов на диаграмме состояния. На кривых включения после катодной поляризации током  $0,5 \text{ А/см}^2$  в течение 7–10 мин. наблюдаются те же участки постоянного потенциала  $-3,101$  и  $-3,065 \text{ В}$  относительно хлорного электрода сравнения (ХЭС). Из разности этих потенциалов и потенциала разряда чистого кальция на инертном вольфрамовом катоде при 800 К ( $E_{\text{Ca}}^0 = -3,542 \pm 0,010 \text{ В}$  относительно ХЭС) рассчитаны свободные энергии Гиббса образования твердых интерметаллидов (кДж/моль) при 800 К:

$$\Delta_f G < \text{Al}_4\text{Ca} > = -92,05 \pm 2,00 \text{ и } \Delta_f G < \text{Al}_2\text{Ca} > = -88,58 \pm 2,00.$$

В пределах ошибок определения полученные значения ближе к данным Нотина и Герца [31], чем к данным Джонсона [55].

Из полученных значений мы рассчитали величины активности кальция при 800 К в двухфазных областях: для  $< \text{Al}_2\text{Ca} > + \text{Al}_4\text{Ca} > a_{\text{Ca}} = 1,65 \cdot 10^{-6}$ , а для  $< \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al} > a_{\text{Ca}} = 9,76 \cdot 10^{-7}$ .

Активности кальция и алюминия в жидких сплавах исследованы разными методами и в большом интервале температур. В работах [56, 57] они определены методом измерений давления пара кальция над сплавами при 1210 и 1350 °С и методом Кнудсена при 1100 °С. В работах [58] и [59] калориметрическим методом установлены энтальпии образования сплавов из чистых жидких металлов. Экстраполяцией температурной зависимости избыточных величин  $\Delta G^{\text{изб}}$  из работ [56, 57] мы рассчитали коэффициенты активности кальция в жидких сплавах при 1073 К (800 °С). При концентрации  $\text{Ca} = 3,0 \text{ ат.}\%$   $\gamma_{\text{Ca}} \cdot 10^3 = 1,49; 5,0 - 1,57; 7,0 - 1,72; 10,0 - 2,10; 13,5 - 3,76$ . 13,5 ат.% Ca – предельная концентрация кальция в жидком гомогенном сплаве с алюминием.

В работе [60] методом измерения равновесных потенциалов сплавов относительно хлорного электрода сравнения (ХЭС) и методом кривых включения катодного тока (в координатах  $E_{\text{спл}} - \ln \sqrt{\tau}$ ) в расплаве (K, Na)Cl– $\text{CaCl}_2$  (26 мол.%) при 700...810 °С определены величины деполяризации (0,63–0,49 В) выделения

кальция на жидком алюминиевом катоде; рассчитаны коэффициенты активности кальция в его разбавленном растворе в жидком алюминии и показано, что при постоянной температуре эти величины не зависят от концентрации кальция в сплавах до 3,5 ат.% Са (область действия закона Генри) и при 3,3 ат.% Са равна  $2,6 \cdot 10^{-4}$  (973 К) и  $7,0 \cdot 10^{-4}$  (1083 К). Наконец, в работе [61] авторами из собственных первичных данных [60] по уточненным ими эмпирическим уравнениям, предложенным впервые в работе [62], рассчитан коэффициент  $\gamma_{\text{Ca(p-p)}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  при 973 К, который остается постоянным до концентрации 10 ат.% Са (область подчинения закону Генри).

Из приведенных данных разных авторов следует, что термодинамическое поведение твердых и жидких сплавов кальция с алюминием характеризуется значительным химическим взаимодействием компонентов с выделением тепла при сплавообразовании. Знание величин активностей компонентов в системе Са–Аl необходимо для создания научных основ электрохимических и алюмотермических способов получения кальция и его сплавов, а также для количественной оценки процессов коррозии и окисления сплавов в разных средах.

**Методы получения сплавов Са–Аl.** Первым упоминанием о получении сплава Са–Аl электроосаждением кальция из расплавленного СаCl<sub>2</sub> на жидком алюминиевом катоде является патент Германии №144777 от 1902 г.; его автором и патентообладателем был французский ученый Пуленк (цит по: [28]). Там же упоминается патент Германии № 334475 (1919 г.) о получении сплавов кальция с алюминием и свинцом с использованием карбидов переходных металлов в качестве анодов.

В России первая работа по электролитическому получению сплавов Са–Аl была выполнена еще в 1939 г. в ВАМИ Тайцем и Голынской (цит. по: [3]). Ими было установлено, что по мере увеличения содержания кальция в жидком алюминиевом катоде от 25 до 47 мас.% выход по току уменьшался с 20 до 10%. Авторы работы объясняли эти экспериментальные факты тем, что при малых плотностях тока скорость растворения кальция в электролите близка к скорости его осаждения на катоде. При высоких плотностях тока выделяющийся кальций образует на жидком катоде слой твердого интерметаллида Al<sub>2</sub>Са (температура плавления 1079 °С), который очень медленно растворяется в жидком алюминии. Дальнейшее осаждение кальция уже в чистом виде на поверхности ИМС Al<sub>2</sub>Са имеет следствием высокую



скорость растворения кальция в расплавленном электролите и соответственно низкий выход кальция по току.

С позиций современных знаний о системе Ca–Al эти объяснения справедливы только для двухфазного сплава жидкость +  $\text{Al}_2\text{Ca}$  в соответствии с ДФР (см. рис. 1.6). При получении жидких гомогенных сплавов, например с содержанием до 24 мас.% Ca при 900 °С с перемешиванием катода, такие низкие величины выхода кальция по току обусловлены другими причинами. В монографии [49] указывается, что при использовании жидкого алюминиевого катода к качеству обезжизнения электролита на основе  $\text{CaCl}_2$  должны предъявляться очень высокие требования; в противном случае на жидком алюминии образуется пленка изолирующего оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , препятствующая нормальному процессу электролиза. Мы согласны с этим мнением также лишь отчасти, поскольку электролиз даже при наличии пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не прекращается, ведь обеспечивается выход по току до 20%. Вероятно, пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности жидкого алюминия имеет постоянно возобновляющиеся дефекты типа трещин и выделение кальция происходит именно в этих местах. Кроме того, на жидком катоде вполне возможно образование двойных оксидов  $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ , тоже с изолирующими свойствами. Все эти явления не способствуют высокому выходу кальция по току. Доронин [1] считает, что получение богатых по кальцию жидких сплавов возможно только при температурах выше 1079 °С ( $t_{\text{пл}} \text{Al}_2\text{Ca}$ ). При таких высоких температурах очень трудно подобрать подходящие футеровочные и электродные материалы, коррозионно-стойкие одновременно в солевых ( $\text{CaF}_2$ – $\text{CaCl}_2$ ) и металлических (Ca–Al) расплавах. Видимо, именно эти проблемы являются до сих пор главным препятствием для организации производства лигатур Ca–Al электрохимическим методом.

Кроме того, в современной черной и цветной металлургии в качестве лигатур используются, как правило, многокомпонентные сплавы, например Ca–Al–Mg–Si–PЗМ и другие, поэтому их получают методом прямого одновременного или ступенчатого сплавления чистых компонентов в особых условиях и секреты технологии таких процессов на западе очень строго охраняются.

Наконец, следует признать, что получение даже трехкомпонентных жидких однофазных или гетерофазных сплавов постоянного состава электролизом расплавленных солей до сих пор непростая задача.

Поэтому небольшими партиями лигатуры Са–Аl получают прямым сплавлением компонентов с использованием легкоплавких солевых галогенидных флюсов, например  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  [24].

**Свойства сплавов Са–Аl.** Данные о структуре, физических и химических свойствах сплавов представлены в работах [24, 53, 63]. Наиболее подробно в этой системе изучены свойства соединения  $\text{Al}_4\text{Ca}$ : плотность  $d = 2,33 \text{ г/см}^3$ ; твердость по Виккерсу  $\text{HV} = 170\text{--}220 \text{ мПа}$ ; модуль Юнга  $E = 30 \text{ ГПа}$ ;  $\rho = 57 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ ; к.т.р.  $\alpha = 14,5 \cdot 10^{-6}/\text{К}$ ;  $\theta D = 183 \text{ К}$  [24]. ИМС  $\text{Al}_4\text{Ca}$  становится сверхпластичным выше  $400^\circ\text{C}$  ( $673 \text{ К}$ ).

Явление уменьшения растворимости Са в твердом Аl с понижением температуры используется для повышения прочности и твердости Аl по механизму дисперсионного упрочнения [53]. Однако при уровне легирования больше  $0,1 \text{ мас.}\%$  Са необходимо учитывать уровень основных примесей в алюминии – кремния и железа. В случае образования силицидов кальция ( $\text{CaSi}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ) в виде самостоятельных фаз, например по границам зерен твердого раствора на базе алюминия, коррозия такого сплава резко усиливается, поскольку силициды являются анодом короткозамкнутого гальванического элемента, тогда как тело зерна – катодом.

**Применение сплавов Са–Аl.** Как уже сказано, сплавы Са–Аl используются как самостоятельно, так и в составе сложных лигатур для раскисления и модифицирования структур сталей и цветных сплавов [64, 65]. Соединение  $\text{Al}_2\text{Ca}$  – сильнейший восстановитель, способный восстановить любые металлы, в том числе щелочные, из их соединений. Ограничением применения сплавов Са–Аl в этом качестве является только степень загрязнения металла алюминием, поскольку алюминий образует сплавы с абсолютным большинством металлов (исключения – К, Rb, Cs, Fr, Sn, Pb).  $\text{Al}_2\text{Ca}$  имеет перспективы применения в качестве высокотемпературного аккумулятора водорода. Сплав Аl–Са ( $7,6 \text{ мас.}\%$ ) обладает высокой поглощающей способностью в инфракрасной области солнечного спектра при  $85^\circ\text{C}$ , поэтому представляет собой перспективный коллектор солнечного излучения [24].

### 1.4.3. Сплавы Са–Cu

Современная ДФР этой системы из работы [14] представлена на рис. 1.7. В системе имеются три интерметаллида: конгруэнтно плавящийся при  $950^\circ\text{C}$   $\text{CaCu}_5$ , имеющий небольшую область гомогенности, а также  $\text{CaCu}$  и  $\text{Ca}_2\text{Cu}$ , образующиеся по перетектическим реакциям при  $567$  и  $448^\circ\text{C}$  соответствен-

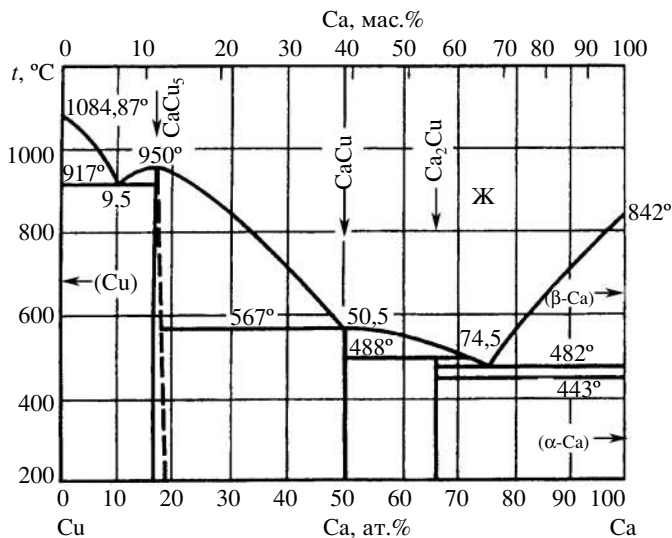


Рис. 1.7. Диаграмма фазовых равновесий Ca–Cu [14]

но. В системе есть обширная область жидкого состояния, простирающаяся при 600 °С от 47 до 82 ат.% Ca, а при 800 °С – от 33,5 до 97 ат.% Ca, что весьма благоприятно для электрохимической технологии получения кальция и его сплавов с медью.

Наиболее достоверные данные о термодинамических свойствах твердых ИМС Ca–Cu, согласованные с современными моделями их расчетов и диаграммой состояния, представлены в статье [31]. Данные по свободным энергиям Гиббса образования ИМС  $\text{CaCu}_5$  и  $\text{CaCu}$  получены методом эдс, а энтальпии – калориметрическим методом и методом эдс (Дж/моль):

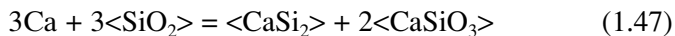
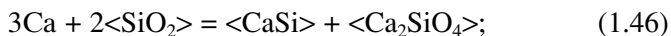
$$\Delta_f G_{<\text{CaCu}_5>} = (-41860 + 9,21T) \pm 1250 \text{ (873–1220 K); (1.44)}$$

$$\Delta_f G_{<\text{CaCu}>} = (-54420 + 14,94T) \pm 1250 \text{ (723–840 K). (1.45)}$$

Термодинамические свойства жидких сплавов Ca–Cu были исследованы разными методами, но данные сильно различаются по величинам активности кальция в богатых по этому компоненту сплавах. В 1969 г. Богословский, Крестовников и Лысенко [66], используя имеющуюся в [67] диаграмму состояния Ca–Cu (ошибочную в части линии ликвидуса), а также ста-

рые справочные данные того времени о температуре, теплоте плавления и разности теплоемкостей твердого и жидкого кальция, рассчитали активности кальция в разбавленных растворах, бедных и богатых по кальцию, в интервале температур 1360–1621 К. Ими получено знакопеременное отклонение активностей кальция от законов идеальных растворов; они сильно отрицательные в бедных по кальцию растворах и сильно положительные в богатых, когда активность кальция близка к единице уже при мольной доле  $X_{\text{Ca}} \approx 0,8$  и выше. Такая зависимость активности кальция от состава сплава типична для металлических расплавов, склонных к расслоению, что никак не следует из вида ДФР этой системы (см. рис. 1.7). Для расчетов давления пара кальция над жидкими сплавами Са–Си были использованы ошибочные данные [68] о давлении насыщенного пара чистого кальция (3,4 кПа при 1273 К), которое почти в 2 раза больше, чем вычисленное из современных справочных данных [11] (1,787 кПа). Таким образом, полученные в этой работе величины активности кальция и рассчитанные из них давления пара кальция над сплавами Са–Си не могут считаться достоверными.

Такое же знакопеременное отклонение активности кальция в сплавах от закона идеальных растворов получено в работе [69]. Авторы для своих исследований использовали запаянные кварцевые ампулы, состоящие из двух отделений, соединенных каналом, через который пар кальция перегонялся из отделения с навеской сплава определенного состава в пустое отделение, где и конденсировался на стенках. Опыты проводили в изотермических условиях при 1000 °С в течение нескольких часов. После окончания опыта пустое отделение вскрывали и конденсат кальция вместе с наиболее вероятными продуктами его высокотемпературного взаимодействия с кварцем по реакциям



растворяли в смеси разбавленных кислот HCl и HNO<sub>3</sub>. Полученный раствор анализировали на содержание ионов кальция и меди с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра. Концентрация меди в конденсате не превышала 10<sup>-4</sup> мас.%. Рассчитанную из данных химического анализа массу конденсата кальция пересчитывали в давление его пара под сплавом по формуле

Клапейрона. Активности кальция в сплавах определяли по обобщенному закону Рауля–Генри

$$a_{\text{Ca}_{\text{спл}}} = p_{\text{Ca}_{\text{спл}}} / p_{\text{Ca}}^0. \quad (1.48)$$

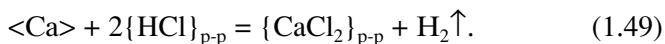
Полученные данные содержат систематическую ошибку, выражающуюся в завышенных величинах активности кальция, так как для расчетов использовали устаревшие данные из работы [70] по давлению насыщенного пара кальция ( $p_{\text{Ca}}^0 = 1,596$  кПа), которое по новым справочным данным [69] равно 1,787 кПа при 1273 К. Кроме того, если селективно переходящий из сплава в газовую фазу кальций вступает в любые химические реакции с образованием твердых или жидких продуктов, например по реакциям (1.46) и (1.47), то давление его пара не может считаться насыщенным, как того требует уравнение (1.48), поскольку есть постоянный сток для кальция и состав сплава изменяется со временем. Эта экспериментально-методическая ошибка, обусловленная неправильным выбором материала для ампул, частично элиминируется тем, что кинетика обеих реакций (1.46) и (1.47) определяется медленной стадией диффузии реагентов в твердой фазе тугоплавких продуктов реакций.

В работах [66, 69], в части концентрационной зависимости активности кальция от его мольной доли в сплаве на концах концентрационного интервала, нарушено важное правило термодинамики металлических растворов для бинарных систем, гласящее: если поведение компонента раствора подчиняется закону Генри, когда компонент является растворенным веществом, то его поведение должно подчиняться закону Рауля (для идеальных растворов), когда тот же компонент – растворитель ( $\gamma_i \rightarrow 1$  при  $X_i \rightarrow 1$ ). Этот принцип – следствие уравнения Гиббса–Дюгема [47, 71].

Таким образом, термодинамические результаты работ [66, 69] следует квалифицировать как сомнительные.

В 1970 г. опубликована статья Шарма [72] из Аргоннской национальной лаборатории США по исследованию селективного растворения кальция из жидких сплавов Са–Си в расплаве  $\text{CaCl}_2$  в интервале температур 800...925 °С. Экспериментальная часть работы выполнена тщательно, с использованием танталовых тиглей с крышками, в атмосфере чистого гелия. Высушенную медленно соль  $\text{CaCl}_2$  дополнительно обезвоживали, продувая через расплав, осушенный  $\text{HCl}$ , а затем гелий. Все подготовительные манипуляции проводили в сухом боксе в атмосфере гелия.

Сами опыты осуществляли в реакторе из жаростойкой нержавеющей стали также в атмосфере гелия под небольшим избыточным давлением при фиксированных температурах 800, 850 и 925 °С в течении 10–24 ч для достижения равновесия в системе сплав–расплав. Опыт заканчивали резким охлаждением реактора и образцов внутри него интенсивной продувкой холодным гелием. После окончания опыта металл и солевую смесь извлекали из танталового тигля в сухом боксе, взвешивали две ее навески, а затем растворяли навески в разбавленной HCl до прекращения выделения газа, который перекачивали в газовый хроматограф для определения концентрации водорода как продукт реакции



По объему водорода определяли содержание кальция, растворенного в соли. Концентрация меди в соли оказалась ниже предела ее обнаружения спектроскопическим методом ( $10^{-5}$  мас.%).

Таким образом экспериментально были получены первичные данные о концентрациях растворенного кальция в соли в равновесии со сплавом Ca–Cu разного состава. Подобные опыты в тех же условиях Шарма провел с чистым кальцием в равновесии с  $\text{CaCl}_2$  и констатировал хорошее совпадение своих данных с более ранними результатами других американских авторов.

Полученные данные о селективной растворимости кальция из его сплавов и медью в собственном хлориде можно считать достоверными. Более подробно эти сведения обсуждаются в главе 3.

Далее, приняв достаточно обоснованную гипотезу о механизме растворения кальция в собственном хлориде по реакции



а также постоянство коэффициента активности растворенного кальция во всей концентрационной области его разбавленных растворов вплоть до предела растворимости, Шарма рассчитал активность кальция в сплавах при 1150 К (877 °С) по формуле

$$a_{\text{Ca}_{\text{спл}}} = (X_{\text{Ca+}}/X_{\text{Ca+}}^0)^2, \quad (1.51)$$

где  $X_{\text{Ca+}}$  и  $X_{\text{Ca+}}^0$  – мольно-долевые концентрации растворенного в соли кальция в равновесии со сплавом и чистым кальцием соот-

ветственно. Данные расчетов активности и коэффициента активности кальция в жидких сплавах Ca–Cu при 1150 °С [72] выглядят следующим образом:

$X_{Ca}$	0,2*	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$a_{Ca}$ . . . . .	0,001	0,025	0,075	0,165	0,300	0,480	0,700	0,875
$\gamma_{Ca}$ . . . . .	0,020	0,075	0,160	0,300	0,490	0,685	0,875	0,975

\*При  $X_{Ca} < 0,25$  металлический расплав становится двухфазным (см. рис. 1.7). Стандартное состояние – жидкий кальций.

В электрохимической технологии получения кальция на жидком медно-кальциевом катоде рабочая температура процесса поддерживается на уровне  $(700 \pm 10)$  °С, а при отделении кальция дистилляцией – 1180 °С. К сожалению, из-за значительного разброса экспериментальных точек Шарма не удалось уверенно установить температурную зависимость активности кальция и мы не имеем возможности определить ее экстраполяцией представленных данных на интересующие нас температуры. Тем не менее данные Шарма не противоречат законам термодинамики жидких металлических растворов и могут считаться более достоверными, чем полученные в работах [66, 69].

В работе [73] методом изотермического насыщения исследовали растворимость кальция в его расплавленном хлориде в равновесии как с чистым кальцием, так и с кальций-медными сплавами, содержащими от 47,6 до 92,2 ат.% Ca. Опыты проводили в атмосфере чистого гелия по той же методике, что использовал Шарма [72]; отличие было только в том, что после изотермической выдержки в течении 2–3 ч при фиксированных температурах 800, 850 и 900 °С реактор не охлаждали, а отбирали пробы расплавленной соли и сплава предварительно прогретой стальной трубкой-пробоотборником. Пробы соли растворяли в дистиллированной подкисленной воде и по объему выделившегося водорода устанавливали концентрацию растворенного в соли кальция. Дополнительно титрованием определяли концентрацию  $Ca(OH)_2$  в водном растворе и пересчитывали на концентрацию растворенного кальция. Результаты обоих методов усредняли.

Из данных по растворимости кальция, полагая, что он растворяется в собственном хлориде по реакции (1.50), по методике Шарма рассчитывали активности кальция в сплавах разного состава при 1073 К (800 °С) и 1173 К (900 °С).

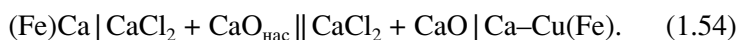
Таблица 1.1

**Активность кальция  $a_{Ca}$  в зависимости от массовой доли кальция ( $X_{Ca}$ ) в жидких сплавах Са–Си и температуры**

T, К	$X_{Ca}$					Источник
	0,476	0,625	0,731	0,823	0,922	
1073	0,31	0,460	0,54	0,70	0,93	[73]
1173	0,32	0,450	0,56	0,65	0,84	[73]
1150	0,14	0,325	0,54	0,72	0,90	[72]

Из табл. 1.1 следует, что отклонения от данных Шарма [72], значительно превышающие случайную ошибку определения ( $\pm 15\%$ ), наблюдаются на составах, содержащих 47,6 и 62,5 ат.% Са. К сожалению, из-за значительного разброса значений в этой работе не удалось уверенно определить температурную зависимость активности кальция в сплавах.

В работе [74] для определения активностей кальция в жидких сплавах Са–Си ( $X_{Ca}$  от 0,585 до 0,968) в интервале температур 1073–1173 К использован метод измерения эдс гальванических элементов:



Опыты проводили в атмосфере очищенного гелия; в качестве токоподводов к кальцию и сплавам использовали проволоку из стали 3. Для исключения массопереноса электролита в элементах (1.52) и (1.53) и массопереноса кальция на сплав в элементе (1.54) (последствия этого явления см. в [52]) кальций и его сплавы помещали в тигли из пористого спеченного оксида кальция. Разность эдс элементов (1.52) и (1.53) должна быть равна эдс элемента (1.54). Случайная ошибка этой разности не превышала  $\pm 5$  мВ, и это служило показателем качества проведения эксперимента. Величины термоЭДС пары Fe–C определяли отдельно и вычитали из эдс элементов (1.52) и (1.53). В результате расчетов по формуле  $a_{Ca} = \exp(-2FE/RT)$  получены величины активности кальция в жидких сплавах (табл. 1.2). Там же приведены данные Шарма для сравнения.



Таблица 1.2

**Активности кальция ( $a_{Ca}$ ) в зависимости от массовой доли кальция ( $X_{Ca}$ ) в жидких сплавах Са–Си и температуры**

T, K	$X_{Ca}$					Источник
	0,585	0,720	0,825	0,910	0,968	
1073 K	0,300	0,435	0,555	0,700	0,815	[74]
1173 K	0,380	0,515	0,640	0,775	0,860	[74]
1150 K	0,270	0,510	0,725	0,870	0,965	[72]

Хорошее согласие с данными Шарма [72] наблюдается только для одного состава сплава с  $X_{Ca} = 0,720$ . Далее отрицательные отклонения, как от данных Шарма, так и от закона Рауля увеличиваются, и ход кривой активности кальция от состава сплава (в квадрате Льюиса) не соответствует требованиям приближения активности к закону Рауля при высоких концентрациях кальция в сплаве. Причина ошибок определения  $a_{Ca}$  для составов  $X_{Ca} > 0,720$  вероятнее всего заключается в изменении поверхностного состава сплавов в сторону уменьшения содержания кальция вследствие его селективной коррозии в расплаве  $CaCl_2$ – $CaO_{нас}$ .

Это соответствует виду ДФР системы Са–Си и общим закономерностям термодинамики жидких растворов – расплавов. Знакопеременные отклонения активности кальция от закона Рауля не подтверждаются современными экспериментальными исследованиями. По указанным причинам наиболее достоверными можно считать данные Шарма [72].

Для электрохимической технологии получения кальция используют жидкий катод из сплава Са–Си, в котором концентрация кальция изменяется в пределах 46–75 ат.% (35–65 мас.%). Важно знать плотность сплавов в этом интервале составов, чтобы не допускать всплытия жидкого сплава на поверхность солевого расплава. Первые данные по плотности сплавов Са–Си в диапазоне концентраций кальция 17,5–85,0 мас.% (25–90 ат.%) при 700 °С приведены в монографии [1] без указания метода исследования. Из этих данных мы рассчитали мольные объемы сплавов в указанной области составов. Результаты расчетов приведены в табл. 1.3 и на рис. 1.8. Как можно видеть из рисунка, и плотность, и мольный объем сплавов имеют отрицательные отклонения от аддитивных значений, что свидетельствует о химическом взаимодействии компонентов сплавов. Данные по мольному объему сплавов из табл. 1.3 сильно отличаются от

Таблица 1.3

**Плотность и молярный объем сплавов Ca–Cu при 700 °С**

$X_{Ca}$	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	$X_{Ca}$	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup> /моль
0,25	5,60	10,30	0,60	2,85	17,33
0,30	5,10	11,08	0,70	2,35	20,05
0,40	4,21	12,86	0,80	1,90	23,56
0,50	3,46	15,00	0,90	1,60	26,52

приведенных в работе [75], где налицо отклонения от аддитивных значений.

В работе [76] исследованы физико-химические свойства сплавов Ca–Cu в диапазоне концентраций кальция 24,13–63,30 мас.% (34,47–73,21 ат.%) в температурном интервале 610...930 °С. Плотность и поверхностное натяжение исследованы методом максимального давления в газовом пузырьке, вязкость – методом вращающихся цилиндров в маятниковом вискозиметре.

Численные значения плотности ( $d$ ) и поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) аппроксимированы линейными уравнениями

$$d = A_d + B_d \cdot T, \text{ г/см}^3; \quad (1.55)$$

$$\sigma = A_\sigma + B_\sigma \cdot T, \text{ мН/м}. \quad (1.56)$$

Величины коэффициентов  $A$  и  $B$ , а также среднеквадратичные отклонения ( $\Delta$ ) приведены в табл. 1.4.

Величины плотности сплавов Ca–Cu при 700 °С, рассчитанные из уравнения (1.55) по данным табл. 1.4, хорошо совпадают с данными Доронина (рис. 1.8).

Экспериментальные данные динамической вязкости сплавов тех же шести составов аппроксимированы линейным уравнением

$$\log \eta = -A_\eta + B_\eta / T, \text{ мПа} \cdot \text{с}. \quad (1.57)$$

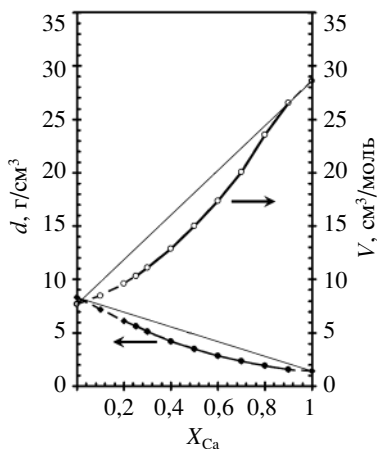


Рис. 1.8. Плотность и молярный объем сплавов Ca–Cu при 700 °С

Таблица 1.4

**Коэффициенты уравнений для расчетов плотности и поверхностного натяжения сплавов Са–Си**

$X_{Ca}$	$A_d$	$-B_d \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^2$	$A_\sigma$	$-B_\sigma$	$\Delta$	$\Delta T, K$
0,345	6,193	1,463	0,9	639	0,146	3,4	1123–1203
0,528	4,069	0,894	0,9	539	0,123	2,2	883–1203
0,601	3,612	0,854	0,8	507	0,112	2,8	893–1203
0,640	3,317	0,789	0,4	498	0,110	2,0	893–1203
0,693	3,066	0,779	0,2	487	0,104	1,2	893–1203
0,732	2,783	0,696	0,5	475	0,096	0,9	993–1203

Из данных вязкости сплавов по формуле Стокса–Энштейна рассчитаны коэффициенты диффузии кальция в сплавах, которые аппроксимированы также линейным уравнением

$$D_{Ca} = (A_D + B_D T) 10^{-5}, \text{ см}^2/\text{с}. \quad (1.58)$$

Значения коэффициентов уравнений (1.57) и (1.58) приведены в табл. 1.5.

Доронин [1] указывает, что плотность катодного сплава Са–Си, выгружаемого из электролизера и направляемого на дистилляцию, равна 2,19–2,20 г/см<sup>3</sup>, при этом предельная концентрация кальция в сплаве 65 мас.%; ее превышение приводит к всплыванию капель катодного сплава на поверхность электролита и их сгоранию. Из практики электролиза солевых расплавов с жидким утяжеленным катодом известно, что плотность электролита должна быть как минимум на 8–10% меньше плотности жидкого катода, чтобы разделение фазовых слоев металла и солевого расплава было устойчивым. По этому критерию

Таблица 1.5

**Коэффициенты уравнений для расчетов вязкости и коэффициентов диффузии кальция в сплавах Са–Си**

$X_{Ca}$	$-A_\eta$	$B_\eta$	$\Delta \cdot 10^2$	$-A_D$	$B_D \cdot 10^2$	$\Delta \cdot 10^2$	$\Delta T, K$
0,345	0,4539	1094	0,9	1,80	0,36	1,3	1123–1203
0,528	0,5634	1065	1,1	2,36	0,48	1,5	993–1203
0,601	0,5814	1053	0,7	2,58	0,52	0,9	893–1203
0,640	0,6289	1072	0,6	2,79	0,56	1,0	893–1203
0,693	0,6792	1107	0,8	3,04	0,60	0,9	893–1203
0,732	0,7422	1144	0,6	3,40	0,66	0,8	993–1203

плотность электролита при электроосаждении кальция должна быть не выше  $1,98 \text{ г/см}^3$ .

Значения вязкости и поверхностного натяжения жидкого сплава и электролита, а также коэффициента диффузии кальция в сплаве необходимо знать для расчета интенсивности конвективных и циркуляционных потоков в сплаве и на межфазной границе, определяющих скорость выравнивания поверхностного состава сплава, устойчивость процесса электролиза и интенсивность катодного процесса в целом [77, 78].

#### **1.4.4. Проблема выбора жидкометаллического катода для электроосаждения кальция из расплавленных солей**

Металл жидкого катода должен обладать следующими свойствами.

1. Стандартный потенциал металла катода в электрохимическом ряду напряжений должен быть положительнее, чем у кальция, минимум на 0,5 В, чтобы обеспечить отсутствие электрохимической коррозии металла.

2. Концентрационная область гомогенного жидкого состояния сплава Са–Ме должна быть максимально широкой при температуре электролиза  $\sim 700\ldots 750^\circ\text{C}$ .

3. Металл катода должен иметь более высокое термодинамическое сродство к кальцию для обеспечения существенной деполяризации при электроосаждении кальция  $\Delta E_{\text{деп}} = RT(nF)^{-1} \ln a_{(\text{Ме})\text{ж}}$ .

4. Сплав Са–Ме с возможно более высоким содержанием кальция должен иметь плотность не менее  $2,2 \text{ г/см}^3$ .

5. Металл катода должен иметь значительно меньшее давление насыщенного пара, чем у кальция, чтобы обеспечить достаточную чистоту кальция в процессе его отделения вакуумной дистилляцией.

6. Жидкий сплав Са–Ме должен иметь минимально возможную вязкость для интенсивного перемешивания катода и выгрузки сплава из электролизера вакуум-ковшом.

7. Недопустимо наличие в системе Са–Ме тугоплавких интерметаллидов с содержанием кальция от 30 до 60 ат. %.

Если первые шесть пунктов требований к металлу жидкого катода достаточно очевидны, то п. 7 требует дополнительных пояснений. Активность кальция в тугоплавких интерметаллидах, как правило, мала ( $\approx 10^{-3} - 10^{-4}$ ), и в соответствии с уравнением (1.48) парциальное давление кальция под сплавом очень мало,

поэтому из таких интерметаллидов практически невозможно выделить чистый кальций без примеси второго компонента методом вакуумной дистилляции.

Кроме того, при достижении в процессе электролиза предельной растворимости кальция в жидком металле в его объеме начинают формироваться микрокристаллы интерметаллидов и вязкость такого двухфазного сплава быстро увеличивается до неприемлемых величин. Перегрев двухфазного жидкого катода выше температуры плавления интерметаллида нежелателен из-за повышения давления паров и скорости испарения электролита выше приемлемых величин, а также из-за увеличения растворимости кальция в электролите и снижения выхода по току.

С позиции п. 1–7 указанных требований должны исключаться металлы, не отвечающие даже одному из этих требований. Так, цинк, кадмий и серебро не подходят по п. 5, галлий, индий, германий, олово, свинец, сурьма и висмут – по п. 5 и 7. С тугоплавкими переходными металлами подгрупп Ti, V, Cr, Mn, Fe кальций не образует сплавов. В системе Ca–Ni слишком узка концентрационная область жидкого гомогенного состояния при 700 °С [14, 24]. Если из рассмотрения исключить дорогостоящие благородные металлы платиновой группы, Ag и Au, то фактически единственным кандидатом на роль жидкого катода для получения кальция остается медь. Именно она была заявлена в качестве утяжеляющего компонента жидкого катода для получения кальция электролизом в авторском свидетельстве СССР № 154966 с датой приоритета 1946 г. Интересно отметить, что его описание было опубликовано в БИ только в 1963 г., т. е. через 17 лет после подачи заявки [30]. В системе Ca–Cu есть один интерметаллид  $\text{CaCu}_5$  с температурой плавления 950 °С (см. рис. 1.7). Но его наличие не мешает реальному использованию в качестве катода жидких сплавов в области концентраций кальция от 44 до 70 ат.% при 680...700 °С. Увеличение содержания кальция в катоде ограничивается только недостаточно высокой плотностью сплава.

### 1.5. ТЕХНИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Высокая химическая активность кальция, обусловленная низким потенциалом ионизации его атомов и высоким сродством к кислороду, сере, фтору и хлору – акцепторам электронов, является основой его использования в технике в качестве универсального восстановителя. В эпоху становления и развития атомной промышленности кальций применяли для получения урана, тория, плутония, титана, циркония, ниобия и других тугоплавких редких металлов восстановлением их оксидов или фторидов [1, 3]. Позже в качестве восстановителя стали использовать гидрид кальция, что позволило снизить количество крайне вредной примеси кислорода в получаемых таким способом металлах.

Кальцийтермическим восстановлением из хлоридов и фторидов можно получить все лантаноиды, за исключением Sm, Eu, Yb: их получают восстановлением из оксидов лантаном с последующей вакуумной отгонкой РЗМ [79]. Легче всего таким путем можно создать легкоплавкие лантаноиды (La, Ce, Nd, Pr), когда металлы и шлаки легко разделяются на два слоя [3]. Кальцийтермический метод приобретает важное значение для регенерации и повторного использования РЗМ из увеличивающихся в объеме ломов и отходов супермагнитов  $YCO_5$ ,  $SmCO_5$ ,  $NdFeB$  и других, железоиттриевых гранатов и иных отходов, содержащих РЗМ.

Крупным и традиционным потребителем кальция в виде сплавов и соединений является черная металлургия, где соединения кальция подходят для раскисления и десульфурации жидкой стали и чугуна. Чаще всего для этого используются лигатуры Ca–Si–Mn и более сложные сплавы для спецэлектрометаллургии [24, 36, 63–65]. В производстве легких сплавов кальций применяется в виде лигатур с алюминием, магнием или литием в качестве раскислителя. Карбид кальция и сплавы Ca–Li используются с той же целью в производстве чистой меди и ее сплавов, а также сплавов на никелевой основе.

Относительно новой и растущей областью применения кальция является его использование в сплавах-аккумуляторах водорода. В этом аспекте наибольшее внимание привлекают интерметаллиды с гексагональной кристаллической структурой типа  $CaCu_5$  и  $CaNi_5$ , в которых часть атомов кальция замещают на Mg, Ce, Eu, а часть атомов меди и никеля – на Al, Fe, Mn, Ti, Co,

Zr, Nb, Cr, V [80]. Такие сплавы обратимо поглощают водород со сжатием в 2200 раз и выделяют его при нагревании в зависимости от режима использования, аналогично аккумуляторам постоянного тока. В большинстве случаев эти насыщенные водородом соединения тоже хранят под небольшим избыточным давлением порядка 1,4–1,5 МПа, что в 10 раз меньше давления водорода в стандартных цилиндрических баллонах, вес которых многократно превышает вес собственно водорода, содержащегося в них. Использование сплавов-аккумуляторов водорода в сочетании с водородно-воздушными топливными элементами – один из вероятных путей создания экологически чистых электромобилей, а также путь решения многих других проблем водородной энергетики [24, 80].

## Глава 2

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ И РАСПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

---

При электролитическом получении кальция и его сплавов основным компонентом расплавленного солевого электролита является хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$ . Но, как показано ранее (см. подразделы 1.2 и 1.3), чистый расплавленный  $\text{CaCl}_2$  давно не употребляется в производственной практике из-за высокой растворимости в нем металлического кальция и высокотемпературного гидролиза по реакции (1.28). По этим причинам в качестве электролитов используют более легкоплавкие смеси  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  и  $\text{CaCl}_2\text{--KCl--NaCl}$ , в которых растворимость кальция и степень высокотемпературного гидролиза меньше.

#### 2.1. СВОЙСТВА БЕЗВОДНОГО ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

Молярная масса 110,99 г/моль; плотность  $d_{\text{кр}} = 2,152$  г/см<sup>3</sup>; температура плавления 772 °С [1, 3, 6, 7]. Теплофизические и термохимические свойства  $\text{CaCl}_2$  значительно различаются, особенно по данным ранних источников.

Причина различий – то, что получение и хранение чистого безводного  $\text{CaCl}_2$  является очень непростой задачей из-за его высокой гигроскопичности и склонности к гидролизу при высоких температурах, до 550 °С – по реакции



а выше 700 °С – по реакции (1.28) с образованием  $\text{CaO}$ .

Наиболее надежные данные представлены в обзорах [6, 7]. По согласованным данным этих источников, стандартное изменение энергии Гиббса при образовании  $\text{CaCl}_2$  из элементов равно, Дж/моль:

$$\Delta_f G^0\{\text{CaCl}_2\}_{\text{ж}} = (-797370 + 147,26T) \pm 8360 \text{ (1045–1484 K)}. \quad (2.2)$$



Соответственно теоретическое напряжение разложения  $\text{CaCl}_2$  равно, В:

$$E_{\text{разл}} = (4,132 - 0,76 \cdot 10^{-3} T) \pm 0,043 \text{ (1045–1484 K)}. \quad (2.3)$$

По наиболее достоверным и систематизированным данным Янца [81], плотность ( $\text{г/см}^3$ ) расплавленного  $\text{CaCl}_2$  можно рассчитать по уравнению

$$d = 2,5261 - 4,225 \cdot 10^{-4} T \text{ (1045–1223 K)}; \quad (2.4)$$

вязкость ( $\text{мН} \cdot \text{с/м}^2 = \text{мПа/с}$ ) – по выражению

$$\eta = 0,10215 \cdot \exp(30350,99274/RT) \text{ (1045–1240 K)}; \quad (2.5)$$

электропроводность ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) – по соотношению

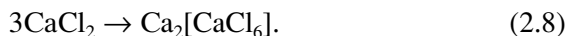
$$\chi = 11,086 \cdot \exp(14842,98833/RT) \text{ (1073–1173 K)} \quad (2.6)$$

и поверхностное натяжение ( $\text{мН/м} = \text{мДж/м}^2$ ) – по формуле

$$\sigma = 183,1 - 39,52 \cdot 10^{-3} T. \quad (2.7)$$

В уравнениях (2.5) и (2.6)  $R = 8,3144 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ .

В расплавленном состоянии безводный  $\text{CaCl}_2$  образует автокомплексы октаэдрической структуры (см. далее):



## 2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБЕЗВОЖЕННОГО $\text{CaCl}_2$ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Положение кальция в ряду напряжений среди наиболее электроотрицательных элементов обуславливает необходимость применения при электролизе хлорида кальция высокой чистоты. В электролите не должно быть заметных количеств ионов металлов, более электроположительных, чем кальций, чтобы они не выделялись на катоде раньше кальция при электролизе. Количество примесей регламентируется отраслевыми техническими условиями (ТУ): содержание (мас.%) основного вещества не менее 92;  $\text{SO}_4^{2-} < 0,06$ ;  $\text{Fe} < 0,004$ ; ионы щелочных металлов и магния  $< 0,15$ ;  $\text{H}_2\text{O}_{\text{связ}} < 8$  [1].

Такой  $\text{CaCl}_2$  получают двумя способами. Первый из них – растворение известняка с содержанием  $\text{CaCO}_3$  не менее 96,5 мас.% в разбавленной соляной кислоте:

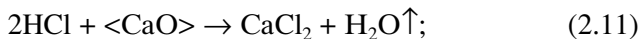


Затем очищают раствор от примесей сульфата магния и хлоридов  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , переводя их в осадок в виде гидроксидов. После фильтрации раствор с содержанием  $\text{CaCl}_2$  450–500 г/л направляют на выпаривание, а затем сушку в сушильной башне. Упаковывают продукт в барабаны из оцинкованной жести по 60 кг. Подробнее эта технология описана в работах [1, 3]. Второй способ получения  $\text{CaCl}_2$  основан на улавливании хлорсодержащих анодных газов, в том числе образующихся в электролизных ваннах получения кальция; их поглощают известковым молоком с образованием хлорида и гипохлорида кальция  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ . Последний переводится в хлорид с помощью катализаторов из смеси гидроксидов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в слабощелочной среде. После фильтрации раствор  $\text{CaCl}_2$  подается в распылительные сушилки, где взвесь микрокапель упаривается и соль высушивается горячим воздухом при 300...320 °С. Подробнее эта технология описана в [1].

Промышленность в небольших количествах выпускает также «хлорид кальция плавленный». Его получают плавлением продукта технической чистоты в платиновых чашках с добавлением 3,5–4,0 мас.% хлорида аммония к исходному продукту. Плавку ведут при 800 °С, выливая расплавленную соль в толстостенные железные изложницы для быстрого охлаждения. При нагревании хлорид аммония подвергается термическому распаду:



Газообразный  $\text{HCl}$  очищает  $\text{CaCl}_2$  от примесей  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по реакциям



Для использования хлорида в научных исследованиях такая методика очистки соли недостаточна. Поэтому в лабораторной практике через расплав соли барботируют осушенные газообразные  $\text{HCl}$  и (или)  $\text{Cl}_2$  (лучше  $\text{CCl}_4$ ) не менее часа, а затем

продувают расплав очищенным аргоном для вытеснения растворенного хлороводорода. Заключительной стадией является очистка соли методом зонной плавки в несколько проходов в атмосфере аргона [82]. Все дальнейшие операции с безводной солью (измельчение, взвешивание, загрузка в реактор и т. д.) предпочтительно проводить в герметичном боксе в атмосфере чистого сухого азота, источником которого может служить жидкий азот.

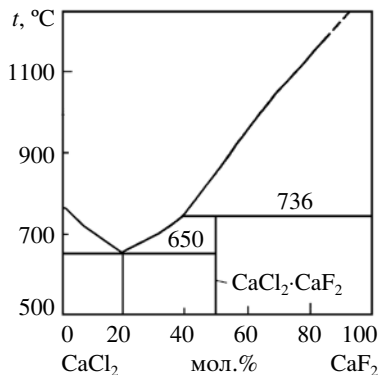
Чистота приготовленного  $\text{CaCl}_2$  проверяется по величине «остаточного» тока на начальном участке катодной поляризационной кривой. Эта величина для чистой соли не должна превышать  $1 \text{ мА/см}^2$ . Иногда такой степени очистки удается достигнуть предварительным очистным электролизом при малых плотностях тока в течение не менее 1 ч.

### 2.3. СИСТЕМА $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$

Диаграмма фазовых равновесий системы из [83] представлена на рис. 2.1. В системе образуется единственное соединение эквимольного состава по перитектической реакции при  $750^\circ\text{C}$ . Параметры эвтектической точки  $645^\circ\text{C}$  и  $19,0 \pm 0,5 \text{ мол.\% CaF}_2$ . Температура плавления  $\text{CaF}_2$  –  $1418^\circ\text{C}$ .

Как указано ранее (см. подраздел 1.4.1), данную солевую систему использовали в качестве электролита при получении сплавов  $\text{Ca--Pb}$  электролизом на жидком свинцовом катоде.

По данным [1], эта солевая система не используется при электроосаждении кальция на жидком медно-кальциевом катоде из-за ее высокой плотности:  $2,48 \text{ г/см}^3$  в эвтектическом составе при  $700^\circ\text{C}$ .



Нам эти цифры плотности кажутся сильно завышенными, поэтому мы рассчитали плотность в эвтектической точке и для соседних составов 10 и 30 мол.%  $\text{CaF}_2$  при  $700^\circ\text{C}$ , исходя из правила аддитивности при расчетах мольных объемов смесей солей с одинаковым катионом для про-

Рис. 2.1. Диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  [83]

стых эвтектических систем [84]. Мольные объемы переохлажденных жидких солей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaF}_2$  рассчитывали из данных [81] по температурной зависимости их плотности экстраполяцией на  $700^\circ\text{C}$ . Результаты расчетов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Мольные объемы и плотности  
солевых смесей  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$**

Мол. доля $\text{CaF}_2$	$V$ , $\text{см}^3/\text{моль}$	$M$ , $\text{г/моль}$	$d$ , $\text{г/см}^3$
0,1	50,02	107,71	2,150
0,2 <sub>(эвт)</sub>	47,57	104,42	2,195
0,3	45,11	101,13	2,240

Таким образом, величина плотности в эвтектической точке из работы [1] выше нашей расчетной на 13%. Тем не менее, как указано ранее (см. подраздел 1.4.3), плотность электролита для электроосаждения кальция не должна быть выше  $\sim 1,958 \text{ г/см}^3$  и Доронин [1] прав, указывая, что солевая система  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  не может использоваться в промышленном электролизе из-за слишком низкой предельной концентрации кальция в катодном сплаве, что сильно влияет на производительность второй стадии получения кальция – вакуумной дистилляции. Среди других недостатков смеси  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  для электролиза Доронин указывает на появление анодных эффектов на графитовых анодах и снижение выхода по току на 4–5% по сравнению с  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ .

По сведениям из работы [85], удельная электропроводность расплавов системы  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  в 1,6–1,7 раза выше, чем у чистого  $\text{CaCl}_2$ , и при той же температуре в зависимости от состава имеет отрицательные отклонения от аддитивности. Данные о структуре расплавов отсутствуют.

Солевая система  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  из-за низкого давления пара очень удобна для синтеза сплавов активных металлов – скандия, иттрия, лантаноидов и актиноидов в небольших объемах [86], а также для решения обратной задачи – разделения сплавов на составляющие компоненты как химическими, так и электрохимическими методами. Система  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  также удобна для использования в качестве электролита при исследовании термодинамических свойств сплавов кальция и других электроотрицательных металлов, когда присутствие в электролите посторонних катионов нежелательно.

## 2.4. СИСТЕМА $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$

Физико-химические свойства данной солевой системы довольно хорошо изучены, так как она используется в качестве электролита в производстве кальция. ДФР системы в современном ее варианте представлена на рис. 2.2. Это типичная диаграмма с дистектикой, где двойное соединение  $\text{KCaCl}_3$  делит диаграмму на две эвтектических. Из них в практике электролиза используются расплавы вблизи первой эвтектики (20–30 мол.%  $\text{KCl}$ ).

Наличие прочного конгруэнтно плавящегося химического соединения в системе предполагает достаточно сильное химическое взаимодействие компонентов и в жидком состоянии, что подтверждают справочные термодинамические данные [81, 87]. В частности, смешение этих двух расплавленных солей при  $810^\circ\text{C}$  сопровождается выделением тепла, максимум которого ( $\Delta H_{\text{см}} = -9,30 \pm 0,66$  кДж/моль) приходится на состав (мол.%):  $45\text{CaCl}_2 + 55\text{KCl}$  [87]. На этот же состав приходится минимум избыточной свободной энергии  $\Delta G^E = -6,09 \pm 0,05$  кДж/моль [88]. В расплавленных смесях активности компонентов проявляют умеренно отрицательные отклонения от закона Рауля [87].

Зависимости некоторых базовых физико-химических свойств расплавленных смесей от состава косвенно подтверждают наличие химического взаимодействия компонентов, которое для солевых расплавов проявляется в форме комплексо-

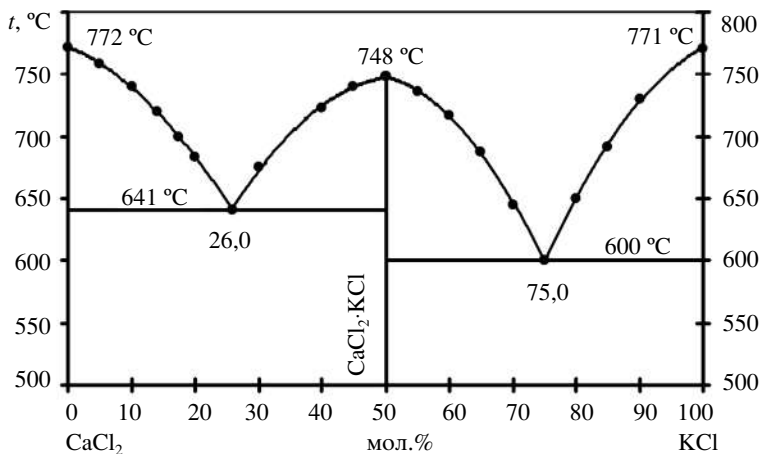


Рис. 2.2. Диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$

образования. В частности, удельная электропроводность на изотермах от 800 до 1000 °С имеет минимум на эквимольном составе, соответствующем соединению  $\text{KCaCl}_3$  [89]. Такой же минимум на том же составе имеет поверхностное натяжение расплавленных смесей [90]. В то же время молярные объемы и молярная вязкость смесей во всей области концентраций при  $T = \text{const}$  проявляют небольшие положительные отклонения от аддитивности [91–93]. Единственное свойство изученных расплавленных смесей  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ , почти идеально совпадающее с рассчитанным по правилу аддитивности, – это плотность. Необходимо отметить удивительно хорошее совпадение данных по плотности П.Ф. Антипина с соавторами (1937 г.), которые цитируются в книге [1], с современными данными Эмонса [91] и Гретхейма [92].

Теплопроводность расплавленных смесей  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  исследована в работе [94]. На изотермах теплопроводность – состав имеются три экстремума: максимум отвечает эквипольному составу, соответствующему соединению  $\text{KCaCl}_3$ , а два минимума – эвтектическим составам по обе стороны соединения (см. рис. 2.2). Максимум теплопроводности на эквимольном составе объясняется авторами работы упорядочением строения расплава за счет образования комплексов  $\text{K}[\text{CaCl}_3]$ , в то время как эвтектики характеризуются неупорядоченностью и переменным составом комплексных группировок, что увеличивает рассеяние фононов.

Для правильного понимания сущности электродных процессов, и тем более управления ими, необходимо знать строение и состав комплексов, разряжающихся на электродах. Исследователи давно обратили внимание на экспериментальные факты, свидетельствующие о том, что следствием смешения расплавленных солей с общим анионом и катионом разного заряда является возникновение на изотермах состав – свойство экстремальных точек (минимумов, максимумов, перегибов). Например, в парциальных для смеси  $\text{MeCl}_n$  ( $n > 1$ ), термодинамических функциях  $\Delta G^E$  и  $\Delta H/x(1-x)$  это перегибы кривых с минимумом на составе, соответствующем наиболее прочному комплексу; для  $\Delta S^E_{\text{MeCl}_n}$  это S-образные знакопеременные отклонения с двумя перегибами и т. д. [34]. Наличие таких «индикаторов» свидетельствует о наличии комплексообразования в солевых расплавах, но они не дают однозначного ответа на вопрос о составе и структуре комплексов. Решающее слово

здесь принадлежит прямым методам исследования структуры расплавленных солей: электронной и ИК-спектроскопии, спектрам комбинационного рассеяния, методам рентгеновской и нейтронной дифракции. Развиваются также квантово-химическое и кристаллическое моделирование структурных единиц в солевых расплавах. В частности, в работе [95] методом квантово-химического моделирования определены энергия образования и наиболее вероятное геометрическое строение комплексов  $[\text{CaCl}]^+$ ,  $[\text{CaCl}_3]^-$ ,  $[\text{CaCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{CaCl}_6]^{4-}$  и, судя по энергии образования, два последних – наиболее прочные. В монографии [96] методом комбинационного рассеяния света установлено, что в чистом расплавленном  $\text{CaCl}_2$  при незначительном перегреве выше точки плавления основным видом комплексов являются автокомплексы слегка искаженной окаэдрической структуры:



В работах [96, 97] при исследовании твердых и расплавленных смесей  $\text{CaCl}_2$ – $\text{KCl}$  трех составов, мол. %: 25, 50 и 75  $\text{KCl}$ , тем же методом установлено, что в структуре расплава, соответствующего первой эвтектике (25 мол. %  $\text{KCl}$ ), основными структурными единицами являются автокомплексы  $\text{Ca}_2[\text{CaCl}_6]$  и искаженная тепловым движением структура твердого соединения  $\text{KCaCl}_3$ .

В работе [98] на основе исследований структуры расплавленных  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  и их смесей методами молекулярной динамики, рентгеновской и нейтронной дифракции, а также раман-спектров сделано заключение о том, что в исследуемых расплавленных смесях доля тетраэдрических комплексов  $[\text{CaCl}_4]^{2-}$  в равновесии с  $[\text{CaCl}_6]^{4-}$  мала начиная уже с 50 мол. %  $\text{KCl}$  и становится исчезающе малой при концентрациях  $\text{KCl} \geq 66,66$  мол. %. Это можно выразить схемой



Изложенные экспериментальные факты являются довольно неожиданными, если учесть, что образование комплексов  $[\text{CaCl}_4]^{2-}$  кажется очевидным как в расплавленном  $\text{CaCl}_2$  по схеме

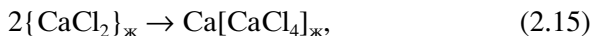
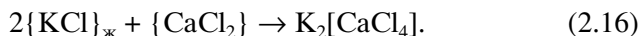


Таблица 2.2

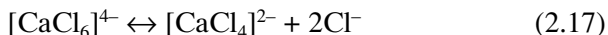
**Физико-химические свойства расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  при 700 °С**

KCl		$d$ , г/см <sup>3</sup>	$\chi$ , См/см	$\eta$ , мПа·с	$\sigma$ , мН/м	$\lambda$ , Вт/м·°С
14,38	20,00	1,966	1,335	3,96	131,0	0,93
16,32	22,50	1,945	1,312	3,88	129,8	0,88
18,30	25,00	1,932	1,290	3,80	128,7	0,82
20,31	27,50	1,920	1,267	3,75	127,5	0,77
22,35	30,00	1,905	1,245	3,70	126,4	0,71

так и в богатых по KCl расплавленных смесях по схеме



Эту нестыковку можно частично объяснить тем, что в цитируемых работах перегрев расплавленных смесей выше точек ликвидуса был небольшим, в то время как, по мнению многих исследователей, с повышением температуры расплава координационное число лигандов в комплексах имеет тенденцию к уменьшению. В этом случае динамическое равновесие



будет смещаться вправо и вероятность существования тетраэдрических комплексов будет возрастать.

Наличие комплексов  $[\text{CaCl}_3]^-$  не подтверждается даже на эквимольном составе  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ , что вынуждает нас согласиться с мнением Эмонса с соавторами [99] об отсутствии прямой связи между термодинамикой смешения расплавленных солевых смесей и структурой комплексов в них.

Как уже сказано выше, в практике электролизного производства кальция используется электролит с концентрацией хлорида калия  $25 \pm 5$  мол.%. Для этого узкого интервала составов в табл. 2.2 мы приводим величины плотности ( $d$ ), электропроводности ( $\chi$ ), вязкости ( $\eta$ ), поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и теплопроводности ( $\lambda$ ) при 700 °С, полученные из источников [89–94], частично экстраполяцией температурной зависимости свойств с 800 °С. В узком рабочем интервале составов зависимость свойств от состава смесей близка к линейной.

Во время работы электролизера в электролите постепенно накапливается NaCl, поступающий в качестве примеси с корректирующими добавками  $\text{CaCl}_2$ ; допустимая концентрация



NaCl в электролите не более 7,5 мас.%. Такая концентрация NaCl немного снижает температуру ликвидуса, плотность и вязкость электролита и повышает его электропроводность, но поступление натрия в катодный сплав Ca–Cu в результате соосаждения весьма нежелательно, поскольку приводит к возгоранию и даже взрывам при вскрытии реторт после дистилляции кальция [1]. Для борьбы с этим явлением электролит с накопившимся выше предела NaCl частично вычерпывают из ванны и загружают свежий  $\text{CaCl}_2$ .

## 2.5. СИСТЕМА $\text{CaCl}_2$ –CaO

Данная солевая система давно привлекает внимание исследователей в области высокотемпературной электрохимии легких металлов тем, что делает потенциально возможным использование дешевого CaO для получения кальция в электролизерах с разделенным катодным и анодным пространством. Кроме этого, при электролизе расплава  $\text{CaCl}_2$ –CaO на гипотетическом инертном аноде предполагается выделение чистого кислорода вместо хлора, что выводит процесс электрохимического производства кальция в разряд экологически чистых технологий.

Интерес исследователей к этой системе вырос в конце 90-х гг. XX в. после патента Фрэя, Фартинга и Чена [100, 101] о способе получения металлов из их твердых оксидов (в частности Ti из  $\text{TiO}_2$ ) электролизом расплава  $\text{CaCl}_2$ –CaO. Подробное обсуждение научно-методических основ способа представлено в главе 6.

Для определения потенциальной пригодности систем  $\text{CaCl}_2$ –CaO для электролиза необходимо иметь в первую очередь сведения о растворимости CaO в  $\text{CaCl}_2$  и плотности гомогенных растворов-расплавов. Растворимость оксида кальция в собственном расплавленном хлориде исследована во многих работах, но данные сильно различаются. Первое систематическое исследование растворимости CaO в  $\text{CaCl}_2$  было выполнено методом ДТА и химического анализа соли Нойманом, Крегером и Юттнером в 1935 г. [102]. Ими впервые был построен фрагмент диаграммы плавкости этой системы от чистого  $\text{CaCl}_2$  до 30 мол.% CaO. Эту же задачу тем же методом решали: Тредгилл в 1965 г. [103], Венц с соавторами в 1969 г. [104], Нудельман с соавторами в 1977 г. [105], Перри и Макдональд в 1985 г. [106] и Ванг с соавторами в 2008 г. [107].

Рис. 2.3. Фрагмент диаграммы фазовых равновесий системы  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  [106]

Из цитируемых работ данные Ноймана [102] и Перри [106] наиболее близки; диаграмма Перри (рис. 2.3) по общему мнению является наиболее достоверной. Данные Тредгилла [103], Нудельмана [105] и Ванга с соавторами [107] не согласуются с данными других цитируемых работ. Кроме этого, в работе [107] на графиках массовые проценты перепутаны с мольными. Существование конгруэнтно плавящегося соединения  $4\text{CaCl}_2\cdot\text{CaO}$ , которое впервые было предсказано Нойманом и Крегером, доказано Перри [106] не только из данных ДТА, но и рентгенофазовым анализом застывших солевых плагов  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ . Растворимость  $\text{CaO}$  при  $770^\circ\text{C}$  равна  $\sim 7,8$  мол.% [106]; этого вполне достаточно для ведения электролиза.

Большие различия экспериментально полученных величин растворимости  $\text{CaO}$  у разных авторов, вероятно, обусловлены диспергированием  $\text{CaO}$  при его растворении из порошка или плохо спрессованной таблетки. При этом, как показано в работе [108], размеры взвешенных в расплаве частиц  $\text{CaO}$  или  $4\text{CaCl}_2\cdot\text{CaO}$  достигают 12–32 нм в поперечнике. С учетом этой информации такой стандартный экспериментальный прием, как «отстаивание» расплава после снятия кривых ДТА и отбор пробы из «осветленной его части» для последующего химического анализа, не является гарантией отсутствия в ней субмикронной взвеси  $\text{CaO}$ , способной долго существовать в расплаве. Такая проба при химическом анализе методом кислотного титрования  $\text{CaO}$  в виде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с неизбежностью приведет к завышению величины растворимости  $\text{CaO}$ . По этим соображениям уже отобранные для анализа пробы расплава необходимо подвергать операциям фильтрования и (или) центрифугирования для разделения суспензии на твердую и жидкую фазу.

Таким образом, по классификации ИУРАС все результаты в работах [102–108] следует считать предварительными из-за

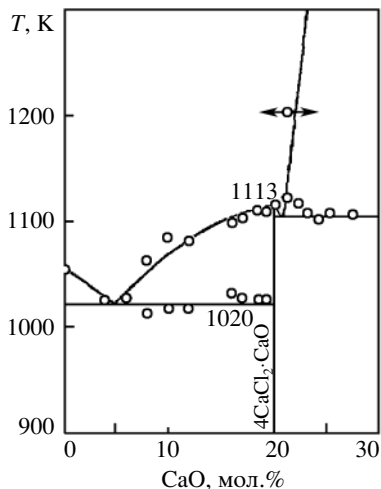


Таблица 2.3

**Плотность гомогенных расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  при 800 °С [81]**

CaO, мол.%	CaO, мас.%	$d$ , г/см <sup>3</sup>
0	0	2,055
2,0	1,06	2,070
5,0	2,68	2,091
9,0	4,92	2,121
12,8	6,90	2,149

неопределенного круга экспериментально-методических ошибок, величины которых невозможно рассчитать.

Данные по плотности расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  при 800 °С имеются в обзоре [81]; она линейно изменяется в интервале от чистого  $\text{CaCl}_2$  до 12,8 мол.% CaO (табл. 2.3).

В работе [107] определен коэффициент активности CaO в гомогенном расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ . В интервале температур 850...950 °С коэффициент активности CaO в растворе вплоть до его концентрации 20 мол.% (насыщение) не зависит от состава (область закона Генри) и может быть вычислен из интерполяционного уравнения

$$\ln\gamma_{\text{CaO}} = 0,6064 + 840/T, (1123\text{--}1223 \text{ K}). \quad (2.18)$$

Вычисленный из уравнения (2.18) коэффициент активности для 850 °С  $\gamma_{\text{CaO}} = 3,874$  в гомогенном растворе-расплаве. Такие значительные положительные отклонения активности CaO от закона Рауля и существование обширной области закона Генри плохо согласуются с видом ДФР (см. рис. 2.3), противоречат факту образования оксихлоридных комплексов при растворении CaO (см. далее), поэтому кажутся нам сомнительными.

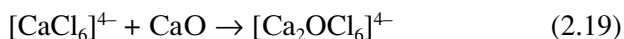
Все исследователи отмечают очень малую скорость растворения CaO в расплаве  $\text{CaCl}_2$ , особенно по мере приближения к состоянию насыщенного раствора. Например, растворение последней навески CaO для достижения насыщения раствора продолжалось 3,0–3,5 ч при 850 °С [105], а с понижением температуры время растворения навески достигало суток [104].

Как следует из табл. 2.3, плотность расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  больше, чем у расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  (см. табл. 2.2), и близка к таковой жидкого катодного сплава Ca–Cu, когда его выгружают из электролизера и направляют на дистилляцию [1]. Малая разность плотностей электролита и жидкого катода делает невоз-

можным эффективным разделением фазовых слоев металла и соли, и ставит под вопрос саму возможность электролиза расплава  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  с использованием меди в качестве утяжелителя для кальция в имеющейся конструкции электролизера.

Для практического использования системы  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  в качестве электролита необходимы данные о вязкости и электропроводности. В книге [3] имеется только одно предположение о том, что с повышением содержания  $\text{CaO}$  в расплаве увеличивается вязкость электролита  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ .

Процесс растворения  $\text{CaO}$  в  $\text{CaCl}_2$  авторы [95] объясняют реакциями комплексообразования



и



Существование в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  оксидно-галогенидных комплексов  $[\text{Ca}_2\text{OCl}_6]^{4-}$  и  $[\text{Ca}_2\text{OCl}_4]^{2-}$  наряду с автокомплексами  $[\text{CaCl}_6]^{4-}$  авторы доказывают методом квантово-химического моделирования.

Существование комплексов  $[\text{Ca}_2\text{OCl}_6]^{4-}$  доказано исследованиями ИК-спектров расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  в работе [109].

## 2.6. СИСТЕМА $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$

Расплавы данной системы потенциально также могут использоваться в качестве электролита для получения кальция электролизом  $\text{CaO}$ . В работе [104] изучена богатая  $\text{CaCl}_2$  низкотемпературная часть тройной диаграммы фазовых равновесий (рис. 2.4). На диаграмме имеются эвтектическая точка с параметрами  $625^\circ\text{C}$  и составом жидкой фазы, мол. %:  $79\text{CaCl}_2\text{--}17\text{CaF}_2\text{--}4\text{CaO}$  и пиретектическая точка при  $660^\circ\text{C}$  и составе, мол. %:  $67\text{CaCl}_2\text{--}23\text{CaF}_2\text{--}10\text{CaO}$ . При  $700^\circ\text{C}$  существует довольно обширная область жидкого состояния, мол. %:  $\text{CaCl}_2\text{--}(10\text{--}30)\text{CaF}_2\text{--}(10\text{--}15)\text{CaO}$ . Эта система в изученной части более низкотемпературная, чем  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ , поэтому представляет еще больший интерес для изучения процессов электрохимического получения кальция и разработки новых технологий.

В обзоре [81] имеются данные по температурной зависимости плотности трех составов расплава  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$  с содер-

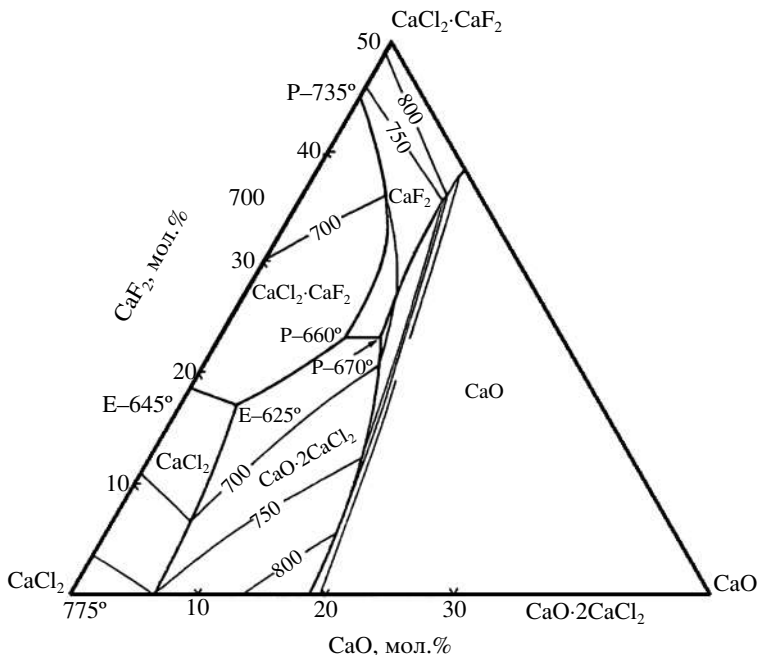


Рис. 2.4. Диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$  [104]

жанием 13,4; 25,8 и 37,4 мол.%  $\text{CaO}$ , а также чистого  $\text{CaF}_2$ . Экстраполяцией с высоких температур на  $700^\circ\text{C}$  из этих данных нами были рассчитаны плотности и мольные объемы двойных переохлажденных расплавленных смесей  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$  с мольным отношением 1:1 и 3:1, а затем по правилу аддитивности – мольные объемы и плотности тройных смесей. При  $700^\circ\text{C}$  в расплаве  $70\text{CaCl}_2\text{--}15\text{CaF}_2\text{--}15\text{CaO}$   $M_{\text{смеси}} = 97,824$  г/моль;  $V^m = 44,30$  см<sup>3</sup>/моль;  $d = 2,21$  г/см<sup>3</sup>, в  $60\text{CaCl}_2\text{--}30\text{CaF}_2\text{--}10\text{CaO}$  95,632; 42,14; 2,27 соответственно [81].

Плотность расплавов тройной системы выше, чем систем  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  и  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ . Для принятия решения об использовании тройной однокатионной системы  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$  в качестве электролита в первую очередь необходимы экспериментальные данные о плотности (для проверки расчетных данных), вязкости и электропроводности указанных расплавов. Как для системы  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ , главной проблемой является эффективное

разделение фазовых слоев солевого расплава и жидкого сплава кальция.

По расчетам авторов работы [95], все анионы  $O^{2-}$ , вводимые в хлоридно-фторидный расплав в виде CaO, после его растворения находятся в составе комплексов  $[Ca_2OF_4]^{2-}$  и  $[Ca_2OF_6]^{4-}$ . По нашему мнению, в разбавленных по  $CaF_2$  расплавах возможно существование смешанных анионных комплексов  $[Ca_2OF_2Cl_2]^{2-}$ . Соответственно коэффициент активности оксида кальция в таких расплавах должен быть меньше единицы.

## 2.7. РАСТВОРИМОСТЬ CaO В СМЕШАННЫХ РАСПЛАВАХ $CaCl_2$ –MeCl

Растворимость CaO в расплавленных смесях  $CaCl_2$  с хлоридами щелочных металлов хорошо изучена [105–108, 110–115]. Большинство исследований выполнено методом изотермического насыщения с последующим анализом плавлен на содержание CaO. В работах [105–107, 111, 112] метод изотермического насыщения дополнен дифференциально-термическим анализом для построения тройных диаграмм состояния  $CaCl_2$ –MeCl–CaO. В работе [110] использован полярографический метод определения концентрации ионов  $O^{2-}$  на Pt-аноде.

Анализ данных цитируемых работ показывает, что, несмотря на значительные (до 10 раз) различия в величинах растворимости CaO, достаточно четко выявлены следующие закономерности:

- уменьшение растворимости CaO в ряду расплавов с одинаковой концентрацией компонентов  $CaCl_2 > CaCl_2$ –LiCl  $>$   $>$   $CaCl_2$ –NaCl  $>$   $CaCl_2$ –KCl;
- уменьшение растворимости CaO с увеличением концентрации хлоридов щелочных металлов или их смесей в расплаве;
- увеличение растворимости CaO во всех расплавах с возрастанием температуры.

В работе [107] исследована растворимость CaO в чистом  $CaCl_2$  и двойных эквимольных расплавах  $CaCl_2$ –MeCl<sub>x</sub> (где MeCl<sub>x</sub> = LiCl, NaCl, KCl, SrCl<sub>2</sub> и BaCl<sub>2</sub>). Установлено, что в двойных расплавах растворимость CaO меньше, чем в  $CaCl_2$ , и она уменьшается в ряду добавок MeCl<sub>x</sub> от LiCl к KCl. Авторами рассчитаны также коэффициенты активности CaO в насыщенных растворах, логарифмы которых линейно зависят от обратной температуры.

Поскольку интервалы температур для каждой пары солей разные, сравнение величин растворимости CaO и коэффициентов активности можно провести только при 850 °С. В чистом CaCl<sub>2</sub> растворимость CaO составляет 14,5 мол.%,  $\gamma_{\text{CaO}} = 3,9$ ; в CaCl<sub>2</sub>–LiCl 12,0 и 1,4; CaCl<sub>2</sub>–SrCl<sub>2</sub> 7,0 и 1,2; CaCl<sub>2</sub>–BaCl<sub>2</sub> 6,0 и 4,1; CaCl<sub>2</sub>–NaCl 5,4 и 12,8; CaCl<sub>2</sub>–KCl 4,0 и 19,8 соответственно [107].

В данных этих авторов вызывает сомнение простая линейная зависимость растворимости CaO от температуры, так как в соответствии с термодинамикой растворения (и уравнением Шредера) линейная зависимость должна быть между  $\ln X_{\text{CaO}}$  и обратной температурой  $1/T$ .

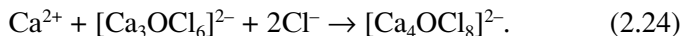
В работе [113], выполненной в Норвегии под руководством Остволда в 1991 г., представлены результаты исследования растворимости оксидов ЩЗМ в смесях их хлоридов с хлоридом натрия при 850 °С методом изотермического насыщения – отстаивания с последующим химическим анализом проб соли. Установлено, что растворимость CaO в изученных расплавах быстро (по восходящей параболе) увеличивается с ростом концентрации CaCl<sub>2</sub> в расплаве: от 10<sup>–3</sup> мол.% CaO чистом NaCl до 21 мол.% CaO на составе 79 мол.% CaCl<sub>2</sub> и 21 мол.% NaCl. Учтя собственные данные криоскопических измерений, литературные термодинамические данные по зависимости коэффициента активности CaCl<sub>2</sub> от состава расплава и собственные модельные представления, авторы сделали выводы о том, что растворение CaO в исследованных расплавах происходит по следующим химическим реакциям. В чистом NaCl растворение CaO идет по обменной реакции



Константа равновесия этой реакции, рассчитанная в работе [10], равна 10–12 при 800 °С и эта величина частично объясняет очень низкий предел растворимости CaO (1,56·10<sup>–2</sup> мол.% при 800 °С); в статье [106] эта величина оценивается в 1,0·10<sup>–3</sup> мол.% при 850 °С. Увеличение растворимости CaO с возрастанием концентрации CaCl<sub>2</sub>, добавляемого порциями с NaCl, авторы объясняют наличием реакций комплексообразования



В указанных комплексах центральным ионом-комплексобразователем является анион  $O^{2-}$ . Между оксихлоридными комплексами разного состава должно существовать подвижное равновесие:



Если существование комплексов  $[Ca_2OCl_6]^{4-}$  доказано спектральным методом и квантово-механическими расчетами, как показано ранее, то гипотеза авторов работы [113] о существовании таких громоздких комплексов, как в реакции (2.24), кажется нам сомнительной и нуждается в проверке спектральными методами.

В работе [115] представлены результаты исследования тройной системы  $CaCl_2$ – $NaCl$ – $CaO$  методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Построена диаграмма состояния этой системы со стороны хлоридных солей до 15 мол.%  $CaO$ , которая представляет собой систему простого эвтектического типа с характеристиками эвтектической точки 500 °C на составе, мол.%: 48 $CaCl_2$ –47 $NaCl$ –5 $CaO$ .

Более ранние данные о растворимости  $CaO$  в расплаве  $CaCl_2$ – $NaCl$  (42 мол.%), полученные в [110] полярографическим методом (0,345 мол.% при 600 °C) многократно меньше, чем в работах [113, 115]. В книге [116] подобные факты объясняются тем, что электрохимическими методами определяются только концентрации электроактивных частиц, т. е. ионов  $Ca^{2+}$  и (или)  $O^{2-}$ , в то время как большая часть оксида растворена в расплаве в виде недиссоциированных молекул, т. е. находится в электрохимически неактивной форме. Это объяснение, вероятно, справедливо для малодиссоциирующих в ионных расплавах оксидов *p*- и *d*-металлов, но неприемлемо для оксидов *s*-металлов, и  $CaO$  в частности, если учесть, что оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов – соединения с ионным типом химической связи в кристаллическом состоянии [117, 118]. Соответственно растворение этих оксидов металлов в собственных хлоридах или их смесях с другими хлоридами происходит по химическому механизму с образованием оксихлоридных комплексов. А расхождение данных электрохимических методов и метода изотермического насыщения обусловлены вероятным нахождением избытка  $CaO$  в форме нанодисперсной суспензии, как указано в подразделе 2.5.

В работе [112] исследована растворимость  $CaO$  в расплавленной эквимольной смеси  $KCl$ – $NaCl$ , содержащей 6,24; 20,43 и



37,46 мол.%  $\text{CaCl}_2$  в интервале 600...700 °С. Установлено, что растворимость  $\text{CaO}$  повышается с увеличением температуры и концентрации  $\text{CaCl}_2$  в смеси. В частности, при 700 °С растворимость  $\text{CaO}$  изменяется от 0,25 до 2,135 мол.%  $\text{CaO}$  при изменении концентрации  $\text{CaCl}_2$  с расплаве от 6,24 до 37,46 мол.% Следует отметить, что величины растворимости при постоянной концентрации  $\text{CaCl}_2$  не подчиняются линейной зависимости  $\ln S_{\text{CaO}} - 1/T$ .

Аналогичное исследование растворимости  $\text{CaO}$  при 700...800 °С в тех же расплавах, но более широком интервале концентраций  $\text{CaCl}_2$  (от 1,52 до 70,6 мол.%) проведено в работе [114]. Установлено, что растворимость и скорость растворения  $\text{CaO}$  увеличиваются с ростом температуры и концентрации  $\text{CaCl}_2$  в расплаве. Величина растворимости  $\text{CaO}$  при 700 °С в расплаве:  $\text{CaCl}_2$  (37,5 мол.%) + ( $\text{KCl}$ – $\text{NaCl}$ ) равна 2,1 мол.%, хорошо согласуется с величиной 2,14 мол.%, полученной в работе [112] в тех же условиях. Исходя из значений энергии активации растворения  $\text{CaO}$  (64, 69 и 71 кДж/моль) в расплавах, содержащих 7,1; 12,6 и 26,1 мол.%  $\text{CaCl}_2$  соответственно, сделан вывод о диффузионном контроле процесса растворения, который имеет химическую природу и обусловлен реакцией образования оксихлоридных комплексов



В работе [111] методом ДТА изучена тройная система  $\text{CaCl}_2$ – $\text{KCl}$ – $\text{CaO}$  со стороны хлоридных солей. Аналогичное исследование было выполнено позже в работе [106]. В обеих работах на треугольнике составов методом изотермических линий ликвидуса построены поверхности первичной кристаллизации расплавов до 30 мол.%  $\text{CaO}$  в [111] и до 10 мол.%  $\text{CaO}$  в [106] при 807 °С. Растворимость  $\text{CaO}$ , измеренная в [106], примерно в 1,5 раза меньше, чем в [111], в одинаковых по составу расплавах при той же температуре. В частности, по данным [106], в расплаве, потенциально пригодном для электролиза:  $\text{CaCl}_2$ – $\text{KCl}$  (20 мол.%), растворимость  $\text{CaO}$  равна примерно 5,2 мол.% при 702 °С и 6,9 мол.% при 730 °С.

В работе [111] исследованы также плотность, вязкость и поверхностное натяжение расплавов тройной системы  $\text{CaCl}_2$ – $\text{KCl}$ – $\text{CaO}$ . В частности, для расплава, мол.%: 72,16 $\text{CaCl}_2$ –15,06 $\text{KCl}$ –12,78 $\text{CaO}$  при 777 °С плотность равна 2,18 г/см<sup>3</sup>, вязкость  $4,79 \cdot 10^{-3}$  с/м<sup>2</sup> (или СПз), поверхностное натяжение  $123,7 \cdot 10^{-3}$  /м.

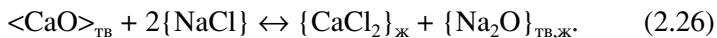
## 2.8. РАСТВОРИМОСТЬ СаО В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Растворимости оксидов щелочно-земельных металлов, и СаО в частности, в хлоридах щелочных металлов (ХЩМ) и их смесях посвящено довольно много работ [116, 119–125]. Целью исследований были поиск новых растворителей для оксидов ЩЗМ, а также изучение механизма растворения оксидов.

Величины растворимости СаО, полученные авторами цитируемых работ, сильно отличаются друг от друга (в отдельных случаях на два порядка); например при 700 °С в расплаве KCl–NaCl они располагаются в интервале от 0,93 мол.% [121] до 0,0033 мол.% [120]. Наиболее систематические исследования растворимости СаО в ХЩМ и их смесях выполнены в работах [122, 125]. При анализе данных цитируемых работ [119–125] выявлены следующие закономерности: растворимость СаО возрастает с повышением температуры солевого расплава и снижается в ряду  $\text{LiCl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{CsCl}$ , т. е. с уменьшением ионного потенциала катионов растворителя; эта закономерность сохраняется и для смесей ХЩМ, но в этом случае используется эффективный ионный потенциал катионов ХЩМ.

В работе [125] обнаружено единственное отклонение от зависимости изотермы растворимости СаО от ионного потенциала катионов растворителя, а именно: в расплаве CsCl растворимость СаО выше, чем в KCl. Этот эффект авторы объяснили преимущественным вкладом физического механизма растворения путем внедрения молекул СаО в пустоты («дырки») солевого расплава CsCl. Это объяснение кажется нам сомнительным по следующим причинам: а) трудно себе представить отдельную молекулу в ионном кристалле СаО и ее переход в солевой расплав при 700...800 °С, если учесть, что температура плавления СаО равна 2614 °С, а кипения – 3632 °С [13]; б) как показано в [126], внедрение незаряженных молекул в ионные расплавы, характеризующиеся сильным электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов, должно быть ничтожно малым. Это обуславливает крайне малые значения «физической» растворимости молекул.

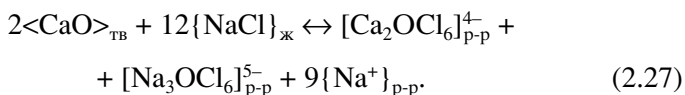
По поводу реакций, лежащих в основе химического механизма растворения оксидов ЩЗМ в хлоридах щелочных металлов тоже существуют разные мнения. Многие авторы считают, что растворение оксидов в ХЩМ происходит по обменной реакции типа



При этом должны учитываться растворимость и степень диссоциации  $\text{CaO}$  и  $\text{M}_2\text{O}$  [116].

В работе [125] рассчитана константа равновесия для реакции (2.26): при  $800^\circ\text{C}$  ( $1073\text{ K}$ ) она равна  $1,02 \cdot 10^{-12}$ . Эта величина отчасти объясняет очень малую растворимость  $\text{CaO}$  в расплаве  $\text{NaCl}$  ( $1,56 \cdot 10^{-2}$  мол.%).

Строго говоря, в ионных расплавах нет молекул и запись реакции (2.26) в молекулярной форме некорректна. Если учесть, что ряд ионных потенциалов (отношение заряда иона к его радиусу,  $\text{нм}^{-1}$ ) выглядит следующим образом:  $\text{Ca}^{2+}$  (20);  $\text{O}^{2-}$  (14,3);  $\text{Na}^+$  (9,8);  $\text{Cl}^-$  (5,5), то с большой вероятностью можно предположить, что растворение  $\text{CaO}$  происходит по реакции комплексообразования, например:



В указанных в правой части реакции оксихлоридных комплексах центральным ионом-комплексобразователем является анион кислорода  $\text{O}^{2-}$ : существование комплексов типа  $[\text{Ca}_2\text{OCl}_6]^{4-}$  подтверждено экспериментально в работе [109]; комплекс  $[\text{Na}_3\text{OCl}_6]^{5-}$  – гипотетически, его существование нуждается в подтверждении спектральными методами.

В работе [125] рассчитаны энтальпии процесса растворения 1 моля  $\text{CaO}$  в ХЩМ: они увеличиваются в ряду от  $\text{LiCl}$  (23,6 кДж/моль) до  $\text{CsCl}$  (63,8 кДж/моль) и указывают, что растворение  $\text{CaO}$  в расплавленных ХЩМ и их смесях происходит с поглощением значительного количества тепла. Это свидетельствует также о том, что среднестатистические энергии взаимодействия ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в кристаллическом оксиде существенно больше, чем соответствующие энергии взаимодействия  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в оксихлоридных комплексах, что является причиной столь низкой растворимости  $\text{CaO}$  (менее 1 мол.%).

Из приведенного обзора физико-химических свойств расплавов на основе  $\text{CaCl}_2$ , в том числе растворимости в них  $\text{CaO}$ , можно сделать следующие выводы:

- 1) растворимость  $\text{CaO}$  увеличивается при добавлении в хлоридный расплав фтор-анионов;
- 2) для электролитического получения кальция на жидком катоде потенциальный интерес представляют расплавленные эле-

ктролиты на основе системы  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{--KCl--CaO}$  с выделением кислорода на инертном аноде;

3) расплавы  $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2\text{--NaCl--CaO}$  не представляют интереса как электролиты для получения кальция из-за соосаждения натрия на катоде, но могут использоваться в качестве сред для синтеза неорганических соединений и сплавов.

### Глава 3

## РАСТВОРИМОСТЬ КАЛЬЦИЯ В $\text{CaCl}_2$ И РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЯХ НА ЕГО ОСНОВЕ

---

Интерес к явлению растворимости металлов в собственных расплавленных солях был инициирован еще в начале XIX в., на заре развития высокотемпературной электрохимии расплавленных солей, когда Дэви в 1907 г. обнаружил появление красно-коричневого окрашивания расплава вблизи железного катода при электролизе КОН. В дальнейшем исследования в этом направлении были обусловлены потребностями развития электрохимических технологий получения щелочных и щелочно-земельных металлов и их сплавов в плане выяснения причин низкого выхода металлов по току при электролизе соответствующих расплавленных солей.

Довольно много работ было выполнено (преимущественно в Германии) в целях синтеза и последующей идентификации чистых субгалогенидов щелочно-земельных металлов формулы  $\text{Me}\Gamma$  ( $\Gamma - \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в твердом состоянии. Ни один из гипотетически возможных субгалогенидов ( $\text{Ca}\Gamma$ ,  $\text{Sr}\Gamma$ ,  $\text{Ba}\Gamma$ ) не был получен в чистом виде; то что это не случайный, а закономерный результат, стало ясно только с позиций современного знания о физической химии расплавов-растворов металл-соль. В ходе выполнения этих работ для некоторых систем металл-соль, в которых взаимная растворимость достаточно велика, удалось даже построить полные диаграммы состояния  $\text{CaF}_2\text{--Ca}$ ;  $\text{BaF}_2\text{--Ba}$ ;  $\text{SrCl}_2\text{--Sr}$ ;  $\text{BaCl}_2\text{--Ba}$  и полную диаграмму  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}$  [29]. Все диаграммы этого типа характеризуются наличием монотектических и эвтектических линий и куполом ограниченной смешиваемости двух жидких фаз; иногда этот купол незамкнут, как на диаграмме  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}$ . Выше верхней критической температуры (вершина купола) металл и соль смешиваются неограниченно. При одинаковом анионе верхняя критическая температура уменьшается в ряду от кальция к барию и возрастает растворимость этих металлов в собственных солях [29, 107].

Одной из первых в России с очень подробным обзором работ (500 цитируемых источников) по растворимости металлов в рас-

плавленных солях, выполненных до 1940 г., была статья Белозерского [127]. Этапными были обзоры Укше и Букун [128], Баймакова [129], Бредига [130], а также разделы в книгах [2, 34, 52, 130–132]. Ближе к теме данной монографии необходимо отметить фундаментальный обзор зарубежных работ (начиная с 1902 г.) Рихтера и Эмонса [29], а также обзор Морачевского и Демидова [133].

### 3.1. РАСТВОРИМОСТЬ КАЛЬЦИЯ В СОБСТВЕННОМ ХЛОРИДЕ

Растворимость кальция в собственном расплавленном хлориде исследовали многие авторы в разных странах, но численные данные значительно различаются. Проанализировав имеющиеся литературные данные, мы сочли нужным выделить четыре группы результатов разных авторов по мере возрастания истинной (или кажущейся) растворимости кальция. Разность данных между группами значительно больше среднестатистических отклонений внутри каждой группы. Начнем с анализа первой группы результатов.

Первой из этой группы была работа Гюнца и Бенуа [134], выполненная в 1924 г. во Франции. Они методом изотермического насыщения изучали взаимодействие кальция, стронция и бария с их расплавленными галогенидами. Соли готовили путем длительного вакуумирования при 140...150 °С, затем плавил в токе HCl. В качестве материала лодочек были испытаны железо, никель, серебро и платина. Наилучшей коррозионной стойкостью в расплавленных смесях Me–MeГ<sub>2</sub> (в атмосфере аргона) отличалось малоуглеродистое железо. Растворимость кальция в его хлориде исследовали в горизонтальной электропечи: в длинную фарфоровую трубку в центре зоны нагрева помещали лодочки из листового железа со смесью Ca–CaCl<sub>2</sub>, трубу закрывали пробками, откачивали воздух через трубочку в пробке, а затем заполняли аргоном. Смесь Ca–CaCl<sub>2</sub> (с большим избытком кальция) выдерживали при 1000 °С в течение 30 мин, затем охлаждали с печью. Химический анализ смеси проводили следующим образом. От застывшей смеси отделяли шарики кальция, взвешенную пробу соли растворяли в разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; при этом ионы кальция количественно осаждались в виде осадка CaSO<sub>4</sub>, который сушили и взвешивали. Ионы хлора после растворения в воде параллельной пробы соли осаждали нитратом серебра в виде осадка AgCl, который сушили и взвешивали. Весь

избыток ионов  $\text{Ca}^{2+}$  сверх стехиометрии  $\text{CaCl}_2$  относили к растворенному кальцию. Таким образом была получена величина растворимости кальция  $5,37 \pm 0,02$  мол.% при  $1000^\circ\text{C}$ .

Следующей по времени выполнения (1958 г.) была работа Петерсона и Хинкебэйна [135] из Института атомных исследований колледжа штата Айова, США. Авторы тщательно обезвоживали соль  $\text{CaCl}_2$  длительным вакуумированием (2 сут) при  $140^\circ\text{C}$ , затем плавил ее в платиновом тигле при  $850^\circ\text{C}$  и выдерживали расплав в атмосфере сухого  $\text{HCl}$  в течение 8–10 ч. Для характеристики чистоты приготовления соли Петерсон приводит концентрацию в ней оксида кальция – 0,006 мас.%. Приготовленную для опытов соль хранили в сухом перчаточном боксе в атмосфере аргона. Алюмотермический кальций очищали от примесей двойной вакуумной дистилляцией. В качестве контейнеров для смеси  $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$  использовали тонкостенные капсулы из нержавеющей стали, которые заваривали аргонной сваркой в том же перчаточном боксе. Все препаративные работы (измельчение соли, взвешивание, загрузку в капсулы и их вскрытие после опытов, отделение соли от металла и взвешивание навесок соли для анализа) проводили в том же сухом боксе под аргоном. Специальными анализами солевых расплавов после опытов было установлено, что концентрация компонентов нержавеющей стали ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ) не превышала  $10^{-5}$  мас.%; таким образом была доказана высокая коррозионная стойкость нержавеющей стали в расплавах  $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$  в инертной атмосфере. Все опыты осуществляли в реакторе из нержавеющей стали в атмосфере очищенного аргона.

Растворимость кальция авторы исследовали методом изотермического насыщения расплава соли (при избытке металлического кальция) в течение суток с последующим охлаждением реактора в ледяной воде.

Мы сознательно приводим столь подробное описание процедур подготовки солей, металла и собственно проведения опытов, чтобы обозначить тот высокий методический уровень, который должен служить эталоном экспериментов с высокогигроскопическими солями и химически активными металлами.

Анализ застывшей соли с мелкодисперсным кальцием в ней авторы производили по тем же методикам, что Гюнц и Бенуа. Расчеты дали следующие величины растворимости кальция: 3,80 мол.% при  $900^\circ\text{C}$  и 4,30 при  $950^\circ\text{C}$ .

В 1961 г. была опубликована ставшая классической статья Дворкина, Бронштейна и Бредига [22], посвященная изучению

электропроводности растворов-расплавов щелочных и щелочно-земельных металлов в их галогенидах; в ней приводятся и данные растворимости кальция в собственном хлориде: 2,20 мол.% при 785 °С и 2,95 при 855. Эти величины хорошо согласуются с данными Петерсона и Хинкебэйна.

Поскольку логарифмы всех указанных пяти величин растворимости кальция в зависимости от обратной температуры хорошо укладываются на прямую линию, мы сочли возможным включить все эти данные, плюс одну точку (3,80 мол.% Са при 900 °С) из работы Акслера и де Портера (см. далее), в единое интерполяционное уравнение, коэффициенты которого вычислены методом наименьших квадратов, где  $C_{Ca}$ , мол.%:

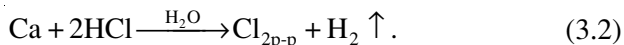
$$\lg C_{Ca} = 2,65 - 0,245 \cdot 10^4 T^{-1} \quad (1058-1273 \text{ K}). \quad (3.1)$$

Среднее отклонение экспериментальных величин растворимости кальция от вычисленных по выражению (3.1), не превышает 2,5 отн.%.

Следующей по времени выполнения (1970 г.) была работа Шарма [72] из Аргоннской национальной лаборатории США; техника и методики подготовки соли, металлического кальция и проведения опытов почти не отличались от таковых Петерсона и Хинкебэйна. Отличие было только в материале контейнеров для смесей Са–СаCl<sub>2</sub>: Шарма использовал танталовые тигли с плотно пригнанными крышками. Метод исследования растворимости кальция тот же – изотермическое насыщение соли избытком металлического кальция. После окончания опыта тигли поднимали в «холодную» зону реактора, реактор под аргоном переносили в сухой перчаточный бокс также под небольшим избыточным давлением аргона, извлекали танталовые тигли с застывшей реакционной смесью, срезали крышки тиглей, отделяли королек кальция от соли. Соль взвешивали, переносили в специальный прибор с дегазированным (1N) раствором HCl, в котором соль растворялась вместе с содержащимся в ней мелкодисперсным кальцием, а весь выделившийся по реакции (3.2) водород вместе с аргоном направляли в калиброванный сосуд для определения объема газовой смеси (H<sub>2</sub>+Ar). Затем эту газовую смесь перекачивали в газовый хроматограф и определяли содержание водорода в смеси газов. Далее по стехиометрии реакции (3.2) устанавливали мольную долю растворенного кальция. Параллельную навеску смеси Са–СаCl<sub>2</sub> растворяли в известном объеме разбавленной (0,05N) соляной кислоты; при этом проис-



ходила реакция растворения кальция



После окончания выделения водорода остаток непрореагировавшей кислоты оттитровывали раствором (0,05N)NaOH до нейтральной реакции раствора ( $\text{pH} = 7$ ) и таким образом определяли число молей HCl, израсходованной на реакцию (3.2), и соответственно число молей кальция в солевой навеске. Результаты обоих аналитических методов совпадали с точностью  $\pm 6$  отн.%. Шесть величин растворимости кальция в его хлориде хорошо аппроксимируются линейной функцией в координатах  $\lg C_{\text{Ca}} - 1/T$ , где  $C_{\text{Ca}}$  – концентрация растворенного кальция, мол.%;  $T$  – абсолютная температура, К:

$$\lg C_{\text{Ca}}(T) = 2,29 - 0,21 \cdot 10^4 T^{-1} \quad (1073-1213 \text{ K}). \quad (3.3)$$

Среднее отклонение экспериментальных величин растворимости кальция от вычисленных из уравнения (3.3) не превышают 2 отн.%.

Из имеющихся в литературе это самые низкие результаты растворимости кальция в собственном хлориде. Как уже сказано, все операции со смесями Ca–CaCl<sub>2</sub> производили в аргоне без контакта с влажным воздухом при тщательном обезвоживании соли и очистке кальция.

Последней в этой группе работ была статья Акслера и де Портера [136] из отдела ядерных технологий Лос-Аламосской национальной лаборатории США, опубликованная в 1991 г. Они использовали кальций чистотой 99,995 мас.%, CaCl<sub>2</sub> той же чистоты и ту же технику и методику эксперимента, что у Петерсона и Шарма, а методы анализа смесей Ca–CaCl<sub>2</sub> те же, что у Шарма. Ими получены следующие величины растворимости кальция:  $2,75 \pm 0,05$  мол.% при 850 °C и  $3,80 \pm 0,05$  при 900. Первая величина находится посередине между данными Шарма и Петерсона, вторая – совпадает с данными Петерсона. Интересно, что авторы при обсуждении своих результатов не ссылаются на работы, выполненные до них.

Растворимость кальция по Петерсону и др., вычисленная из уравнения (3.1), больше таковой по Шарма, вычисленной из уравнения (3.3), на 7,4% при 785 °C и 22,4 при 1000. Такое статистически значимое различие данных указанных авторов не позволяет объединить их в единое интерполяционное уравнение.

С нашей точки зрения, данные Шарма [72] являются наиболее достоверными по двум главным критериям: а) его эксперименты проведены со всеми предосторожностями, необходимыми при работе с высокогигроскопичными солями и химически активными металлами; б) концентрация растворенного в соли кальция определена двумя независимыми методами, из которых волюмометрический (вычисление объема выделившегося в реакции (3.2) водорода) является основным, поскольку он не чувствителен к загрязнению соли оксидом кальция при высокотемпературном гидролизе  $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$  (1.28). Вероятно, что отклонение в большую сторону данных по растворимости кальция Петерсона и др. от данных Шарма объясняется как раз тем, что Петерсон и другие авторы не использовали волюмометрический метод анализа смеси  $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$  после своих опытов.

В соответствии с рекомендациями IUPAC, если одинаковые или близкие результаты получены как минимум двумя разными группами исследователей из авторитетных научных школ и нет сомнений в надежности использованных экспериментальных и расчетно-теоретических методов, то такие результаты могут быть квалифицированы как *Рекомендуемые* (или *Справочные* в отечественной научной терминологии). С этой точки зрения данные Шарма и Акслера по растворимости кальция в собственном расплавленном хлориде, выполненные независимо друг от друга в таких авторитетных научных учреждениях, как Аргоннская и Лос-Аламосская национальные лаборатории США, на высочайшем методическом уровне, несомненно достойны статуса *Справочных данных*, с приоритетом данных Шарма (3.3), полученных в более широком температурном интервале и с меньшим разбросом экспериментальных точек от интерполирующей линейной зависимости.

Вторая группа результатов по растворимости кальция в собственном хлориде представлена данными [73], полученными также методом изотермического насыщения. Опыты проводили в термостатированном герметичном реакторе из нержавеющей стали в атмосфере чистого гелия. Для глубокого обезвоживания соль помещали в большой стакан из стеклоуглерода внутри реактора, реактор вакуумировали в течение 8–10 ч при 200... 230 °С, затем заполняли реактор гелием, нагревали до 800 °С, расплавляя соль, потом охлаждали реактор вместе с печью. Затем соль извлекали из реактора и помещали в сухой перчаточный бокс, где и хранили до использования. Анализ приготовленной соли показал наличие в ней  $0,06 \pm 0,01$  мас.% CaO, что на порядок

больше, чем в соли, приготовленной Петерсоном и Хинкебэйном [135].

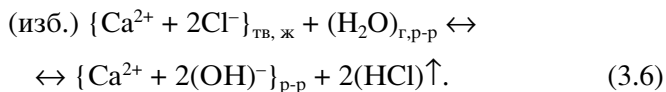
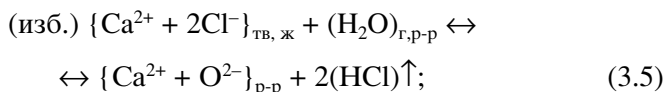
Опыты по насыщению соли металлическим кальцием проводили во внутреннем стакане из стали марки Ст.3 с крышкой, в которой были отверстия для пробоотборника соли и стального чехла термопары. После изотермической выдержки реактора в течение 3 ч специальным пробоотборником отбирали пробы соли, насыщенной кальцием, и анализировали ее параллельно двумя методами – титрованием избытка  $\text{HCl}$  в реакции (3.2) и определением объема выделившегося водорода в той же реакции.

Таким образом, были получены три величины растворимости кальция в собственном хлориде, мол. %:  $3,23 \pm 0,07$  ( $800^\circ\text{C}$ );  $4,26 \pm 0,12$  ( $850^\circ\text{C}$ ) и  $5,33 \pm 0,07$  ( $900^\circ\text{C}$ ). Эти данные аппроксимируются линейной функцией

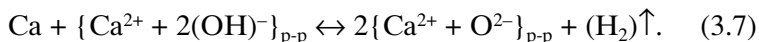
$$\lg C_{\text{Ca}}(T) = 3,10 - 0,278 \cdot 10^4 T^{-1} \quad (1073-1173 \text{ K}) \quad (3.4)$$

и они выше данных Шарма, вычисленных из уравнения (3.3), в 1,5 раза при  $800^\circ\text{C}$ , в 1,6 –  $850^\circ\text{C}$  и 1,7 –  $900^\circ\text{C}$ . Такие отклонения от данных Шарма вызваны, по-видимому, недостаточной очисткой  $\text{CaCl}_2$  от оксида кальция.

О влиянии этого фактора хорошо сказал Петерсон в статье [135]: «некоторые образцы соли  $\text{CaCl}_2$ , недостаточно хорошо очищенные от связанной воды, показывали растворимость кальция в них выше 20 мол. %». Здесь необходимо пояснить, каким образом оксид кальция появляется в расплаве  $\text{CaCl}_2$  при высокотемпературном гидролизе соли:



Далее при введении в соль металлический кальций взаимодействует с гидроксидом из реакции (3.6):



Если при анализе реакционной смеси  $\text{CaCl}_2\text{--Ca--(CaO)}$  после опыта приоритет был отдан методу титрования раствора кисло-

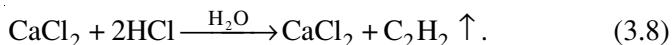
той, то очевидно, что кислота расходуется не только на растворение кальция (как это полагали авторы), но и на реакцию с оксидом CaO из выражений (3.5) и (3.7), что при расчетах приводит к завышенной величине растворимости кальция.

Источником ошибки определения растворимости кальция в данных исследованиях мог являться и материал тиглей или контейнеров для реакционной смеси Ca–CaCl<sub>2</sub>, в частности из любых углеродсодержащих материалов.

Известно, что кальций взаимодействует с углеродом с образованием карбида кальция; это солеподобное соединение хорошо растворяется в солевых расплавах, лучше всего в CaCl<sub>2</sub> (до 12 мас.% при 750 °C). Растворенный в соли кальций способен реагировать не только со свободным углеродом (графитом, стеклогуглеродом и т. д.), но и с углеродом стали. При высокой диффузионной подвижности углерод в стали уходит в солевой расплав, содержащий кальций, где связывается в ацетилид-анион C<sub>2</sub><sup>2-</sup> (см. подраздел 1.2). При этом происходит «обезуглероживание» поверхностного слоя стали, глубина которого зависит только от температуры и времени выдержки детали в расплаве. Например, по данным [137] коэффициент диффузии углерода в стали при 900 °C равен  $1,64 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с соответственно, за 12 ч выдержки в расплаве глубина обезуглероженного слоя ( $l = 2\sqrt{D\tau}$ )

составит примерно 1,7 мм. Этот технологический прием часто использовали специалисты по химико-термической обработке, пока не изобрели газовую технологию обезуглероживания поверхностного слоя стали в парах (H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>).

В работе [73] в качестве материала контейнера для смеси Ca–CaCl<sub>2</sub> использовали сталь марки Ст3. Эта среднеуглеродистая сталь общего назначения содержит  $0,20 \pm 0,02$  мас.% C [138]. При контакте с солевым расплавом углерод уходит из стали, соединяясь с кальцием в карбид CaC<sub>2</sub>, который накапливается в расплаве. При растворении смеси Ca–CaCl<sub>2</sub>–(CaC<sub>2</sub>) после опыта в подкисленной воде кроме выделения водорода по реакции (3.2) происходит разложение карбида с выделением газообразного ацетилена:



Вследствие реакции (3.8) общий объем выделившегося газа оказывается больше объема чистого водорода и волюмометрический

метод анализа дает завышенный результат содержания растворенного кальция в соли. Для исключения этой ошибки необходим газовый хроматограф, позволяющий определить содержание водорода в газовой смеси  $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ ; такой хроматограф в работе [73] не применялся. Однако следует отметить, что при повторном использовании одного и того же тигля ошибка определения растворимости должна снижаться вплоть до исчезновения. На данном примере мы показали возможность влияния материала контейнера на результаты по измерению растворимости.

Третью группу данных представляют результаты Эмонса с соавторами [139] по растворимости кальция в интервале 900...1200 °С. Их результаты аппроксимируются линейной функцией

$$\lg C_{\text{Ca}}(T) = 3,027 - 0,258 \cdot 10^4 T^{-1} \quad (1173-1473 \text{ K}). \quad (3.9)$$

Растворимость кальция при 900 °С, вычисленная из уравнения (3.9), равна 6,7 мол.%, что в 2 раза больше, чем у Шарма при той же температуре. Не согласуется и температурная зависимость растворимости – она сильнее, чем у Шарма. Причины столь значительной систематической ошибки – в остаточной концентрации СаО в исходной соли  $\text{CaCl}_2$  и влиянии на результаты химического анализа описанного «карбидного фактора», поскольку авторы для реакционной смеси Са– $\text{CaCl}_2$  использовали стальные тигли, футерованные изнутри графитом.

Химический анализ реакционной смеси осуществляли весовым методом: навеску смеси растворяли в разбавленной азотной кислоте, затем после нейтрализации раствора избытком соды осаждали  $\text{CaCO}_3$ , осадок сушили и взвешивали. Таким образом определяли общую концентрацию ионов кальция в смеси. В параллельной навеске устанавливали общую концентрацию хлора, переводя его из раствора в осадок  $\text{AgCl}$ , который сушили и взвешивали. Весь избыточный кальций сверх стехиометрии  $\text{CaCl}_2$  считали растворенным в расплаве. Нетрудно видеть, что кальций из СаО и  $\text{CaC}_2$ , не связанный в хлорид, также считали растворенным в расплаве, что, по-видимому, и привело к завышенным результатам его растворимости в собственном хлориде.

Четвертую группу результатов представляют данные Кубичотти и Тэрмонда [140] 1949 г. Они получены термографическим методом, в атмосфере гелия, с использованием тиглей для реакционной смеси из железа (Армко), целью их работы было построение диаграммы состояния системы Са– $\text{CaCl}_2$ . Вследствие

недостаточной очистки исходной соли от остаточной влаги часть кальция расходовалась на реакции (3.5)–(3.7) с образованием  $\text{CaO}$ , растворенного в расплаве. Из-за этого искажался номинальный состав исходной смеси  $\text{Ca}$ – $\text{CaCl}_2$ , а реальный расплав  $\text{Ca}$ – $\text{CaCl}_2(\text{CaO})$  имел совсем другую точку на линии ликвидуса. Единственный достоверный результат, который был получен этими авторами, – это эвтектическая линия солидуса ( $767^\circ\text{C}$ ) со стороны  $\text{CaCl}_2$  с эвтектической точкой 1,8 мол.%  $\text{Ca}$ , что подтверждается данными Шарма и Петерсона, экстраполированными на температуру солидуса. Линия ликвидуса со стороны  $\text{CaCl}_2$  на диаграмме состояния Кубичотти и Тэрмонда [140] не подтверждается современными данными по растворимости кальция и признана ошибочной. В то же время Кубичотти и Тэрмонду принадлежит приоритет открытия растворимости солей в соответствующих им жидких щелочно-земельных металлах.

Все остальные результаты Кубичотти и Тэрмонда, включая диаграмму состояния  $\text{Ca}$ – $\text{CaCl}_2$ , не подтвердились более поздними исследованиями других авторов.

### 3.2. РАСТВОРИМОСТЬ КАЛЬЦИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{CaCl}_2$ – $\text{CaO}$

Для практики электролитического производства кальция наибольший интерес представляет растворимость кальция в расплаве  $\text{CaCl}_2$ – $\text{CaO}$ , так как полное обезвоживание хлорида кальция, с трудом достижимое в лабораторных условиях, слишком дорого для промышленных масштабов. Поэтому в реальном промышленном электролите всегда содержится примесь оксидов кальция.

Первой работой в этом направлении была статья Перри и Шоу 1990 г. (цит. по: [136]), в которой авторы определили растворимость кальция (0,4 мол.% при  $800^\circ\text{C}$ ) в расплаве  $\text{CaCl}_2$  – 9,1 мол.%  $\text{CaO}$ . Одновременно они вычислили растворимость кальция в чистом  $\text{CaCl}_2$  (2,7 мол.%) при той же температуре. Эта величина на 25,6 отн.% больше, чем рассчитанная из данных Шарма [72].

Второй более обстоятельной работой была статья Акслера и де Портера [136], упомянутая в предыдущем подразделе. Кроме растворимости кальция в чистом  $\text{CaCl}_2$  они исследовали его растворимость в расплавленных смесях  $\text{CaCl}_2$ – $\text{CaO}$  при двух фиксированных температурах 850 и  $900^\circ\text{C}$  и концентрации  $\text{CaO}$  от 0,5 до 4,6 мол.%. Методика их экспериментов описана в подразделе 3.1. Концентрацию растворенного кальция в навеске застывшего

Таблица 3.1

**Растворимость кальция в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ , мол.% [136]**

$t, ^\circ\text{C}$	CaO, мол.%						
	0,0	0,5	1,0	1,8	2,5	4,0	4,6
850	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,6
900	3,7	3,5	3,3	3,1	2,9	2,8	2,7

расплава  $\text{Ca--CaCl}_2\text{--CaO}$  после опытов определяли волнометрическим методом по объему выделившегося водорода в реакции (3.2).

Как видно из табл. 3.1, растворимость кальция в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  при постоянной температуре выходит на предельный уровень уже при 4,0 мол.% CaO. Причина такого хода кривых неясна; авторы объяснили этот феномен прогрессирующим снижением скорости растворения оксида кальция.

**3.3. РАСТВОРИМОСТЬ КАЛЬЦИЯ В РАСПЛАВАХ  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$**

В 1965 г. Бредиг и Лихтер [141] исследовали диаграмму состояния  $\text{Ca--CaF}_2$  и установили, что в системе отсутствует область не смешиваемости жидких компонентов, т. е. выше линии ликвидуса  $\text{CaF}_2$  и Ca смешиваются неограниченно. Исходя из этого можно было предположить, что растворимость кальция в смешанных хлоридно-фторидных расплавах будет больше, чем в чистом  $\text{CaCl}_2$ . Для проверки этой гипотезы в 1983 г. Зайков и Кожевников [142] рассматривали растворимость кальция в расплаве  $\text{CaCl}_2$  с добавками 7, 11, и 20 мол.%  $\text{CaF}_2$  при 800, 850 и 900  $^\circ\text{C}$  (табл. 3.2). Растворимость кальция возрастает с увеличением содержания фторида кальция в расплаве и повышением температуры.

Таблица 3.2

**Растворимость кальция в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  [142]**

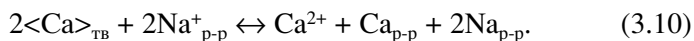
CaF <sub>2</sub> , мол.%	S, мол.%		
	800 $^\circ\text{C}$	850 $^\circ\text{C}$	900 $^\circ\text{C}$
0	3,23±0,07	4,26±0,12	4,28±0,17
7	4,11±0,08	4,95±0,12	5,94±0,19
11	4,18±0,19	5,11±0,02	6,08±0,17
20	4,25±0,16	5,20±0,28	6,27±0,13

### 3.4. РАСТВОРИМОСТЬ КАЛЬЦИЯ В РАСПЛАВАХ $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ И $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$

В обзоре Ю.В. Баймакова [129] (1962 г.) приведены данные Н.А. Белозерского по растворимости кальция в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  при 680 °С (табл. 3.3).

Величины растворимости кальция уменьшаются с увеличением концентрации  $\text{KCl}$ ; в координатах  $\lg C_{\text{KCl}}\text{--}\lg S_{\text{Ca}}$  точки аппроксимируются плавной спадающей кривой с небольшим отрицательным отклонением от прямолинейной зависимости.

В том же обзоре [129] приведены данные о растворимости кальция в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ . Эти величины на порядок больше, чем в системе  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ ; кроме этого, растворимость кальция в 100%-м  $\text{NaCl}$  при 800 °С равна 9,67 мол.%, что явно нереально. По нашему мнению, причина таких завышенных величин растворимости кальция в том, что в системе  $\text{Ca--CaCl}_2\text{--NaCl}$  в значительной степени проходит реакция обменного вытеснения



При этом растворимость натрия в расплавах, богатых  $\text{NaCl}$ , значительно больше, чем кальция в  $\text{CaCl}_2$  и смесях  $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ . Таким образом, в солевом расплаве растворены оба металла, при этом натрий способен при 800 °С частично возгоняться из солевого расплава, увеличивая расход кальция в реакции (3.10) и его кажущуюся (завышенную) растворимость. На наличие такой реакции и ее вредных последствий для электролитического производства кальция указано в конце подраздела 2.4. Методы анализа растворенных в соли металлов в обзоре не обозначены.

Таблица 3.3

**Растворимость кальция в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  при 680 °С**

KCl		$S_{\text{Ca}}$ , мол.%
мас. %	мол. %	
20,0	27,1	1,77
30,0	39,0	1,06
40,0	49,8	0,79
50,0	59,8	0,66
60,0	66,6	0,60
70,0	77,6	0,52



### 3.5. ФОРМА СУЩЕСТВОВАНИЯ КАЛЬЦИЯ В СОБСТВЕННОМ ХЛОРИДЕ

Многие исследователи, наблюдавшие растворение металлов в собственных расплавленных солях, задавали себе вопрос – в какой форме находятся эти растворенные металлы: – в форме коллоида, микросуспензии, истинного раствора атомов в жидкости, в виде ионов низшей степени окисления (НСО) или двух-, трехядерных катионов.

Одной из первых еще в XIX в. была высказана гипотеза о том, что растворение металла в собственной расплавленной соли обусловлено образованием ионов промежуточной восстановленной формы – субионов, или по современной терминологии – ионов низшей степени окисления



Как следует из статьи Гюнца и Бенуа 1923 г. [134], относительно кальция такую гипотезу впервые высказал Муассан в 1898–1899 гг., наблюдавший окрашивание расплава у катода при электролизе галогенидов кальция.

В 1926 г. Лоренц и Эйтель предложили гипотезу об образовании коллоидного раствора при растворении металлов в собственных солях (цит. по: [29]). Эта гипотеза была основана на оптических и рентгенографических исследованиях закристаллизованных систем металл–соль, в которых действительно были обнаружены мельчайшие частицы металла в соли. Гипотеза была распространена на расплавленные системы. Более поздние исследования показали отсутствие конуса Тиндаля в расплавленных системах металл–соль, а это тест на коллоидные растворы с размером частиц от 1 до 100 нм (цит. по: [132]).

В 1929 г. Магнус и Хойман на основании собственных экспериментальных данных по распределению кадмия между расплавленным  $\text{CdCl}_2$  и сплавом  $\text{Cd-Bi}$  сделали вывод о том, что кадмий растворяется в собственном хлориде в атомарном состоянии (цит. по: [143]). К такому же выводу пришли Карпачев и Стромберг [143] в 1939 г., когда исследовали растворимость кадмия в расплавах  $\text{CdCl}_{2(x)} + (\text{KCl-NaCl})$  потенциометрическим методом.

В 1931 г. Бодфорс (цит. по: [29]) по результатам исследований анодного растворения магния выдвинул гипотезу о наличии равновесия



На основании ряда своих работ, выполненных до 1962 г., Бредиг [130] сформулировал компромиссную кристаллохимическую гипотезу растворения металлов в собственных солях и солей в жидких металлах. В соответствии с ней в жидких квазикристаллических решетках может происходить обмен местами между анионами и электронами. Высокая растворимость некоторых металлов в своих расплавленных солях объясняется наличием октаэдрических «дырок» в упаковке анионов соли, из которых только часть занята катионами, а в остальных «дырках» размещаются атомы растворенного металла. Эти внедренные атомы при взаимодействии с катионами могут образовывать димерные субионы типа  $\text{Na}_2^{2+}$ ,  $\text{Cd}_2^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2^{2+}$  и т. д. (цит. по: [132]). Механизм внедрения преимущественно физический с небольшой долей слабого химического взаимодействия (образование двухядерных субионов).

В 1950 г. Ольшанский [144] впервые классифицировал расплавы на молекулярные ( $\text{SiO}_2$  и силикаты), ионные (ГЩМ) и электронные (металлы и сульфиды *p*- и *d*-металлов). В этой же статье растворы ЩМ в собственных расплавленных солях он выделил в отдельную группу ионно-электронных жидкостей по наличию существенной доли электронной проводимости на фоне ионной. Эту гипотезу теоретически развивали: Райс с 1961 г. [145, 146], Смирнов с соавторами [147], Волков [148], а экспериментально подтверждали Бредиг с соавторами [22], Чебыкин [149], Ивенко [150] и др. Подробные современные обзоры физико-химических свойств ионно-электронных расплавов выполнены Хохловым [151, 152] и Уорреном [153].

Главным «родовым» признаком ионно-электронных расплавов является существенное увеличение электронной проводимости с возрастанием концентрации растворенного металла на ионы и электроны: эффект обусловлен «диссоциацией» растворимого металла на ионы и электроны:



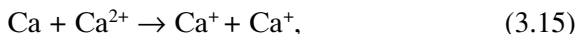
Хайменов и Соболев теоретическими расчетами показали [154], что в разбавленных растворах натрия в его хлориде электрон растворенного металла находится в оболочке из катионов  $\text{Na}^+$ , т. е. локализован в составе комплексных катионов типа  $[\text{eMe}_n]^{(n-1)+}$ , где *n* может меняться от 1 до 6. Такое же мнение вы-

сказал Бредиг из Оак-Риджской национальной лаборатории США в дискуссии по результатам статьи [22]. Для более концентрированных растворов металла в соли характерно существование делокализованных электронов, похожих по свойствам на коллективизированные электроны жидкого металла.

Значительный вклад в понимание природы растворов металл–соль внесли работы по измерению разности температур затвердевания чистой соли и растворов металл–соль (криоскопический метод), выполненные в той же Оак-Риджской национальной лаборатории (цит. по: [22]). Было показано, например, что при растворении магния в собственном хлориде появляется одна новая заряженная частица, так как криоскопическое число равно единице, а при растворении кальция – две новые заряженные частицы. Из этого был сделан вывод, что магний растворяется по реакции



а кальций – по равновероятным реакциям



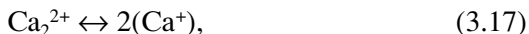
Дворкин, Бронштейн и Бредиг [22] измерили удельную электропроводность растворов  $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$  при  $855^\circ\text{C}$  от чистого  $\text{CaCl}_2$  до насыщенного раствора (2,95 мол.%  $\text{Ca}$ ) и установили, что электропроводность растворов в этом диапазоне концентраций растворенного кальция повышается всего на 17,2%, что значительно меньше, чем у растворов  $\text{Sr}-\text{SrCl}_2$ ,  $\text{K}-\text{KCl}$ ,  $\text{Na}-\text{NaCl}$ . Такой небольшой вклад электронной проводимости на фоне ионной (при постоянной температуре) говорит о высокой степени локализации электрона на ионах  $\text{Ca}^+$  или  $\text{Ca}_2^{2+}$ .

В дискуссиях по результатам криоскопических исследований и электропроводности растворов  $\text{Me}-\text{Me}\Gamma_x$  [22, 130] Бредиг указывал на уменьшение стабильности субионов в ряду  $\text{Mg}_2^{2+} > \text{Ca}_2^{2+} > \text{Sr}_2^{2+} > \text{Ba}_2^{2+}$  и увеличение степени делокализации электронов растворенного металла в том же ряду.

Кстати, данные криоскопии опровергают гипотезу об атомарном растворении кальция в его хлориде, так как при физическом растворении без химического взаимодействия никакого понижения температуры замерзания раствора металл–соль по

сравнению с чистой солью не наблюдалось бы, а оно равно  $12^\circ$  в монотектической точке.

Эмонс и Рихтер [29] полагают, что существует динамическое равновесие



которое сдвигается вправо с повышением температуры.

Шарма [72] и Акслер [136] из своих экспериментальных данных по растворимости кальция в  $\text{CaCl}_2$ , представленных в координатах  $\ln X_{\text{Ca}} - (1/T)$ , рассчитали парциальную молярную энтальпию растворения кальция в  $\text{CaCl}_2$  и получили практически одинаковую величину  $\Delta \bar{H}_{\text{Ca}} = 41,5 \pm 0,5$  кДж/моль. Это означает, что растворение металла в соли происходит с поглощением тепла, как и равновесие (3.11).

Весьма вероятно, что распад субионов  $\text{Ca}_2^{2+}$  по схеме (3.17) является предшествующей стадией разряда ионов  $\text{Ca}^+$  на катоде при одноэлектронном переходе, который наблюдается при электроосаждении кальция на катоде.

## Глава 4

### **ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАЛЬЦИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ**

---

Ранее отмечалось, что получить кальций электролизом расплавов с удовлетворительными технологическими показателями не удалось и связано это в первую очередь с его высокой растворимостью в соли, особенно при температуре выше точки плавления металла. Наиболее приемлемым оказался двухстадийный процесс, когда электролизом получается медно-кальциевый сплав, а затем из него вакуумной дистилляцией извлекается кальций. В этом случае активность кальция в результате сплавобразования удастся снизить, тем самым уменьшить влияние побочных процессов и использовать электролиз расплавов с приемлемым выходом кальция в сплав. В ряде случаев практический интерес представляют сплавы кальция с другими металлами.

В связи с этим в настоящей главе рассмотрены электродные процессы, протекающие при электролизе хлорида кальция как на индифферентных электродах, так и при сплавообразовании. Определенное внимание уделено и анодным процессам.

#### **4.1. КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ИНДИФФЕРЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

При электролизе расплавленного хлорида кальция или солевых смесей на его основе в результате восстановления ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и обратного растворения металла прикатодный слой электролита приобретает свойства ионно-электронной жидкости (см. главу 3). В связи с тем что такие расплавы наряду с ионной обладают и электронной проводимостью, возникает вопрос, каким образом это может отразиться на кинетике и механизме катодных процессов.

При высоких температурах (700...1000 °C) реакции в ионных расплавах, связанные с переносом электрона, расторможены и протекают без заметных затруднений [155]. Лимитирующей ста-

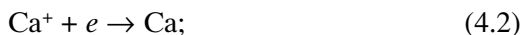
дией электродных процессов в этом случае будет диффузия электроактивных частиц в приэлектродном слое. Данный характер электродных процессов полностью выполняется как при осаждении, так и растворении металлов в галогенидных расплавах, особенно когда они находятся в жидком состоянии.

Наличие электронной составляющей проводимости существенно сказывается на транспортных свойствах расплава [156], в первую очередь на диффузионных характеристиках и толщине диффузионного слоя. Следует отметить, что в таких расплавах возможно протекание окислительно-восстановительных реакций и на некотором удалении от поверхности электрода [156].

Таким образом, катодный процесс при электролизе хлорида кальция должен протекать в диффузионном режиме, и в общем виде его можно представить следующим образом. В начальный момент при наложении тока будет протекать процесс восстановления ионов кальция до субионов по реакции



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



С точки зрения термодинамики оба процесса равнозначны, и доля каждого в катодном процессе определяется кинетическими факторами. При этом для приэлектродного слоя расплава справедливо соотношение

$$E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}} = E_{\text{Ca}^+/\text{Ca}} = E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^+}. \quad (4.4)$$

Потенциал индифферентного катода при протекании реакции (4.1) принимает значение окислительно-восстановительного потенциала электролита:

$$E = E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^+}^* - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ca}^{2+}]_s}{[\text{Ca}^+]_s}. \quad (4.5)$$

где  $[Ca^{2+}]_s$  и  $[Ca^+]_s$  – мольно-долевые концентрации ионов  $Ca^{2+}$  и  $Ca^+$  в приэлектродном слое,  $E_{Ca^{2+}/Ca^+}^*$  – условный стандартный потенциал, В. Объемная концентрация  $Ca^+$  мала. Приняв ее равной нулю, можно записать

$$i_1 = \frac{FD_1}{\delta_1 v_1} [Ca^+]_s, \quad (4.6)$$

где  $i_1$  – плотность тока разряда ионов  $Ca^+$ ;  $D_1$  – коэффициент диффузии  $Ca^+$  в электролите;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $v_1$  – мольный объем расплава.

Считая, что  $[Ca^{2+}]_s + [Ca^+]_s = 1$ , и используя уравнение (4.6), находим

$$[Ca^{2+}]_s = 1 - \frac{i_1 \delta_1 v_1}{FD_1}. \quad (4.7)$$

Выражение для катодного потенциала в зависимости от плотности тока при использовании уравнения (4.7) принимает вид

$$E = E_{Ca^{2+}/Ca^+} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{FD_1}{v_1 i_1 \delta_1} \right). \quad (4.8)$$

Выражение (4.8) справедливо до потенциала выделения кальция. Дальнейшая поляризация катода приводит к выделению кальция, и потенциал катода остается постоянным, принимая величину, соответствующую напряжению разложения  $CaCl_2$ .

На рис. 4.1 представлены стационарные поляризационные кривые, полученные на индифферентных катодах при разных температурах в расплаве  $CaCl_2$  [156, 157]. Исследования показали, что воспроизводимые результаты измерений можно получить, используя расплав, тщательно очищенный от примесей, в первую очередь от влаги. Но даже в этом случае остаточные токи значительны (до  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>) и обусловлены присутствием в расплаве продуктов коррозии деталей ячейки и электродов, а также гидрооксид-анионов вследствие неполной очистки соли  $CaCl_2$  от связанной воды.

Характер поляризации катодов из разных материалов, не образующих сплавы с кальцием, как и следовало ожидать, одинаковый, за исключением начальных участков поляриза-

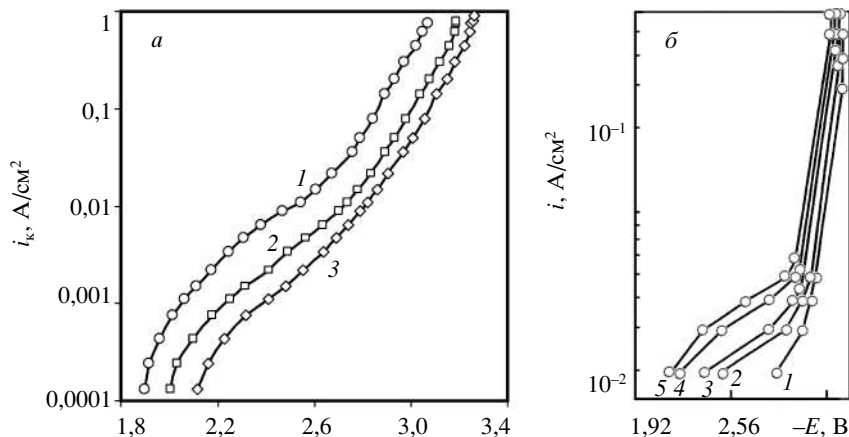


Рис. 4.1. Температурная зависимость поляризации железного [156] (а) и молибденового [157] (б) катодов в расплаве  $\text{CaCl}_2$ .

а: 1 – 1000, 2 – 900, 3 – 830 °С.

б: 1 – 800, 2 – 825, 3 – 850, 4 – 875, 5 – 900 °С

ционных кривых, что определяется величиной коррозионных токов.

Линейный участок с постоянным наклоном, вплоть до плотности тока, при которой начинается выделение кальция, описывается уравнением Тафеля  $\eta = a + b \ln i$ , что позволило определить число электронов  $n$ , участвующих в электродной реакции. Результаты расчетов коэффициентов в уравнении Тафеля и числа электронов приведены в табл. 4.1. Видно, что разряд ионов кальция при плотностях тока, соответствующих линейному участку кривой, протекает по одноэлектронной схеме согласно реакции (4.1).

Повышение температуры электролиза приводит к возрастанию токов реакции перезаряда (4.1) и смещению потенциала катода в положительную область. Наклоны линейных участков соответствуют одноэлектронному процессу [156] и описываются уравнением

$$\ln i_{\min} = 13,1 - 45300/T - 0,78FE/RT. \quad (4.9)$$

Поляризационные измерения показали, что токи реакции (4.1) достаточно велики. Например, при 800 °С не ниже 0,3 А/см<sup>2</sup> [76, 157, 158] и значительно увеличиваются с повышением температуры.



Таблица 4.1

**Значения коэффициентов в уравнении Тафеля [157]**

Материал электрода	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{В}$	$b, \text{В}$	Число электронов $n$
Mo	800	$3,390 \pm 0,010$	$0,098 \pm 0,006$	$0,94 \pm 0,05$
Fe	800	$3,392 \pm 0,013$	$0,094 \pm 0,005$	$0,99 \pm 0,01$
W	800	$3,391 \pm 0,013$	$0,096 \pm 0,004$	$0,97 \pm 0,05$

На основании результатов исследования можно предположить, что при относительно высоких плотностях тока ( $5\text{--}10 \text{ А/см}^2$ ) выход по току будет достаточно высоким, что позволит организовать прямое получение кальция электролизом его хлорида. Известно, что такой процесс удалось осуществить с помощью катода касания [1, 3], на котором плотность тока порядка  $50\text{--}100 \text{ А/см}^2$ , однако выход по току не превышал  $35\text{--}40\%$ .

Одной из причин, способствующей резкому снижению выхода по току являются транспортные свойства, присущие растворам кальция в его расплавленном хлориде, представляющем собой ионно-электронные жидкости (см. главу 3). С точки зрения представлений о растворах кальция в ионных расплавах начальную стадию катодного процесса получения кальция можно рассматривать как образование раствора кальция в приэлектродном слое электролита. Растворение кальция в его хлориде сопровождается практически полной диссоциацией его на катион и электрон,  $\text{Ca}_{\text{р-р}} \leftrightarrow \text{Ca}^+ + e$ , которые одновременно взаимодействуют с ионами растворителя, в результате чего образуются комплексные ионные группировки и сольватированные электроны.

В ситуации, когда на катоде выделился кальций, оба процесса – перезаряд (4.1) и растворение металла – будут протекать совместно со скоростью, определяемой кинетикой процессов, транспортными свойствами раствора кальция и гидродинамикой расплава.

Ранее отмечалось, что реакция переноса электрона не может быть лимитирующей стадией электродного процесса восстановления катионов кальция. Это справедливо и для растворения металлического кальция при его взаимодействии с расплавом  $\text{CaCl}_2$ . В литературе мы не обнаружили работ по определению тока обмена кальция в контакте с его хлоридом, но при температурах  $800\text{--}1000 ^\circ\text{C}$  по аналогии с рядом активных металлов (Li, Na, Mg и др.) [42, 159, 160] величина его должна быть не ниже нескольких десятков ампер на квадратный сантиметр, что обуслав-

ливают диффузионный контроль процесса растворения металла. Растворимость кальция в  $\text{CaCl}_2$  в интервале 800...1000 °C изменяется в пределах 2,7–5,4 мол.%. Следовательно, в приэлектродном слое расплава не зависимо от механизма образования раствора кальция его концентрация будет достаточно высокой и транспортные свойства его, в первую очередь в приэлектродном слое, наряду с конвекцией в объеме электролита могут играть существенную роль в снижении выхода по току.

Электронная проводимость растворов кальция в его хлориде не сказывается на диффузионном контроле процессов, протекающих при восстановлении кальция, но она оказывает существенное влияние на транспортные характеристики растворов кальция в расплаве.

Исследование коэффициентов диффузии ионов  $\text{Ca}^+$  и толщины диффузионного слоя показало их значимое отличие от таковых в хлоридных расплавах, содержащих  $\text{Ca}^{2+}$ .

В работе [161] было показано, что при повышении температуры с 840 до 950 °C коэффициент диффузии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в расплаве  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$  изменился с  $2,4 \cdot 10^{-5}$  до  $3,5 \cdot 10^{-5}$   $\text{см}^2/\text{с}$ , а коэффициент самодиффузии в  $\text{CaCl}_2$  при этих температурах оценивается в пределах  $(0,6-0,7)10^{-5}$   $\text{см}^2/\text{с}$ . Используя метод реверсивной хронопотенциометрии, автор [156] установил, что температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии  $D^*$  может быть выражена следующим уравнением:

$$D^* = 3,9(3220/T) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (4.10)$$

Найденные отсюда величины  $D^*$  в интервале температуры 830...1000 °C меняются в пределах  $(1,1-1,7)10^{-3}$   $\text{см}^2/\text{с}$ , что почти на два порядка выше, чем для катионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Значение толщины диффузионного слоя на порядок больше величины, принятой для галогенидных расплавов. Электронная проводимость растворов кальция допускает возможность протекания окислительно-восстановительных процессов в приэлектродном слое электролита. Таким образом, каждая из рассмотренных характеристик растворов кальция вносит вклад в снижение выхода по току, поэтому достаточно сложно создать процесс прямого получения кальция из хлоридных расплавов, который мог бы конкурировать с известными технологиями.

При получении кальция и его сплавов наиболее интересными являются расплавы на основе смеси  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl}$ , в связи с тем что потенциал выделения калия отрицательнее, чем кальция.

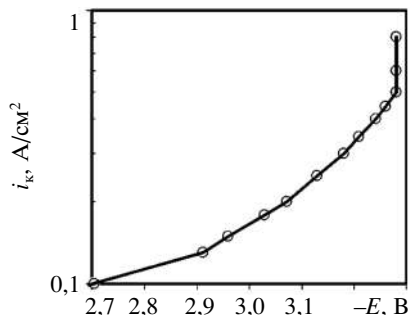


Рис. 4.2. Поляризация молибденового катода в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  (20 мас.%) при температуре  $800^\circ\text{C}$  [76]

Это и позволяет использовать  $\text{KCl}$  для снижения температуры ликвидуса электролита. Исследование кинетики и механизма катодных процессов в расплавах  $\text{KCl--CaCl}_2$  показали, что основные закономерности,

характерные электролизу  $\text{CaCl}_2$ , присущи и данным расплавам, но с учетом изменения активности (концентрации) ионов кальция.

На рис. 4.2 представлены результаты измерения поляризации молибденового катода в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  (20 мас.%) при  $800^\circ\text{C}$ , из которых следует, что с добавлением  $\text{KCl}$  ток перезаряда несколько уменьшился, а потенциал выделения кальция сдвинулся в отрицательную область [76].

Влияние  $\text{KCl}$  на выход по току кальция будет заметно при относительно высоких плотностях тока, так как потенциал его выделения более чем на 0,2 В отрицательнее, чем в чистом  $\text{CaCl}_2$ . Экспериментальных результатов о воздействии  $\text{KCl}$  на выход по току кальция на индифферентных электродах нет, но о нем можно судить по содержанию калия в медно-кальциевом сплаве (порядка  $10^{-2}\text{--}10^{-3}$  мас.%).

#### 4.2. ИОНИЗАЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНЕ В РАСПЛАВЕ $\text{CaCl}_2$

В работе [163] методами стационарной поляризации и вольт-амперометрии были получены вольтамперные кривые на платине в расплаве  $\text{CaCl}_2$  при  $850^\circ\text{C}$ , характеризующие влияние состава расплава (добавки  $\text{CaO}$  и  $\text{CaF}_2$ ), атмосферы, скорости разветрки потенциала  $v$ , площади электродной поверхности на кинетику ионизации кислорода. Поскольку все измеряемые в работе токи были невелики, автор уделил большое внимание стабильности начальной разности потенциалов между рабочим электродом и платиновым квазиэлектродом сравнения, которая составляла  $\pm 1$  мВ. Далее, для более полного представления картины процесса, все значения потенциалов были пересчитаны относительно хлорного электрода.

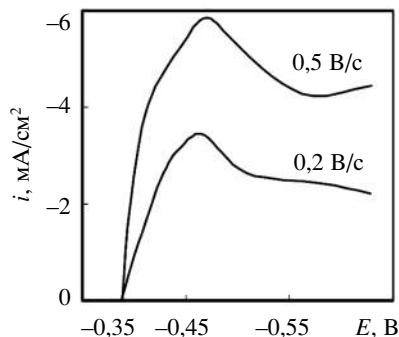


Рис. 4.3. Типичные вольтамперограммы (начальные участки), полученные на платине в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  (2,86 мол.%) в атмосфере  $\text{O}_2$  при 850 °C [163]

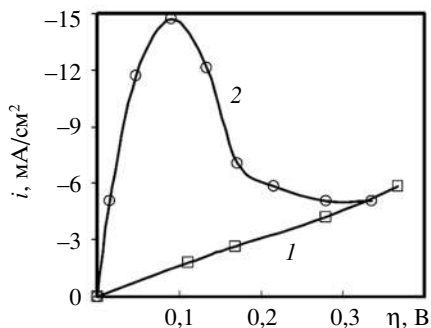


Рис. 4.4. Вольтамперограммы, полученные на Pt в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  (9,36 мол.%) при 850 °C:

1 – в атмосфере Ar, 2 –  $\text{O}_2$  ( $v = 1$  В/с) [163]

Как видно из рис. 4.3, при катодной поляризации платины на вольтамперограммах наблюдается пик при потенциале  $\approx -0,46$  В относительно потенциала хлорного электрода. При замене атмосферы кислорода на очищенный аргон на полученных экспериментальных вольтамперограммах катодный пик исчезает (рис. 4.4). Этот факт, а также значения потенциалов пика на вольтамперограммах позволили сделать вывод, что катодный пик соответствует процессу ионизации молекулярного кислорода по реакции



Значения потенциалов пиков ( $E_p$ ) и плотностей токов пиков ( $i_p$ ) в зависимости от скорости развертки потенциала ( $v$ ) и состава расплава (добавки  $\text{CaO}$  и  $\text{CaF}_2$ ) сведены в табл. 4.2. Можно отметить, что с возрастанием концентрации оксидных ионов ( $\text{CaO}$ ) в расплаве  $i_p$  увеличивается. Это может быть связано с повышением растворимости кислорода и изменением физико-химических свойств расплава (см. главу 3).

Большой объем полученных данных позволил проанализировать процесс ионизации кислорода на платине на предмет обратимости по следующим основным критериям [164–169]: потенциал пика  $E_p$  и разность между потенциалами пика и полупика  $E_p - E_{p/2}$  (см. табл. 4.2) не должны существенно меняться при изменении

Таблица 4.2

**Параметры вольтамперограмм, полученных на платине в расплавах на основе  $\text{CaCl}_2$  при 850 °С и разных скоростях развертки потенциала [163]**

Состав расплава (мол.%)	Скорость развертки $v$ , В/с	Потенциал пика $E_p$ , мВ	$E_p - E_{p/2}$ , мВ	Плотность тока пика $i_p$ , $\text{мА/см}^2$
$\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ (0,75)	0,2	–346,5	–29,5	–1,72
	0,5	–340,5	–26,0	–2,42
	1,0	–362,5	–48,0	–3,43
	10,0	–376,5	–58,5	–18,59
	50,0	–528,5	–140,5	–44,44
$\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ (2,86)	0,2	–468,0	–55,0	–3,43
	0,5	–469,0	–65,5	–5,86
	1,0	–484,0	–85,0	–9,70
	10,0	–553,0	–130,0	–61,62
	20,0	–616,0	–155,0	–105,05
$\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ (9,36)	0,2	–586,0	–38,0	–7,16
	0,5	–604,0	–53,5	–12,59
	1,0	–598,0	–55,0	–21,73
	2,0	–601,0	–53,0	–31,11
	20,0	–690,0	–125,0	–120,99
$\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$ (71,0–19,0–10,0)	0,2	–604,0	–38,5	–4,80
	0,5	–610,0	–42,0	–8,00
	1,0	–615,0	–37,5	–10,40
	10,0	–688,0	–89,0	–37,33

скорости развертки потенциала, при этом величина  $E_p - E_{p/2}$  с учетом образования двух восстановленных частиц из одной окисленной должна удовлетворять условию

$$E_p - E_{p/2} \leq -3,3RT/nF. \quad (4.12)$$

Для 850 °С и числа электронов реакции (4.11)  $n = 4$ :  $E_p - E_{p/2} \leq -78 \text{ мВ}$ .

С учетом этих критериев был сделан вывод, что при скоростях развертки потенциала от 2 до 10 В/с выполняются условия обратимости исследуемого процесса. При увеличении скорости развертки потенциала выше 10 В/с степень необратимости возрастает, при этом стадия, определяющая необратимость электродного процесса, становится лимитирующей. Все изложенные

результаты позволили сделать заключение о квазиобратимости рассматриваемого процесса.

Учитывая, что при ионизации кислорода по реакции (4.11) из одной окисленной частицы образуется две восстановленные, было выведено выражение функции  $\chi(v)$  для уравнения Рэндлса–Шевчика [164, 165]:

$$i(v) = F(\pi F/RT)^{1/2} n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox}^0 v^{1/2} \chi(v). \quad (4.13)$$

По уравнению (4.13) с использованием экспериментальных данных (см. табл. 4.2) и принятого усредненного значения коэффициента диффузии ионов  $O^{2-}$  в оксидно-галогенидных расплавах ( $D = (0,2-5,0)10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) [170–175] была оценена концентрация ионов  $O^{2-}$  в прикатодном слое расплава. Значения ее в 1,5–2,5 раза больше исходной, задаваемой в солевой расплав.

Поэтому автор предположил, что процесс (4.11) локализован в пленке электролита на трехфазной границе и в этой пленке имеет место значительное превышение концентрации CaO по сравнению с таковой в его объеме. В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что при проведении сравнительных вольтамперометрических измерений в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  (0,75 мол.%) с использованием платиновых катодов с различной площадью рабочей поверхности значения тока электролиза сопоставимы. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 4.3. Видно, что при переходе к расплаву с 9,36 мол.% CaO (расплав, близкий к насыщению по CaO [106, 176, 177]) изменение силы тока пропорционально изменению площади рабочей поверхности катода, т. е. в насыщенных по CaO расплавах закономерность, характерная для ненасыщенных, не соблюдается. Это можно объяснить тем, что протекание процесса (4.11) в пленке на трехфазной границе в пленке насыщенного по CaO расплава лимитируется скоростью отвода продукта (CaO) из зоны реакции в объем расплава.

В пользу данного предположения свидетельствует ход стационарных катодных поляризационных кривых на Pt в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  при 850 °C в атмосфере  $O_2$  (рис. 4.5). При 9,36 мол.% CaO в расплаве на

Таблица 4.3

**Влияние площади платинового катода на ток пика реакции (4.11) [163]**

Состав расплава, мол.%	v, В/с	Площадь электрода, см <sup>2</sup>	Ток пика I, мА
CaCl <sub>2</sub> –CaO (0,75)	10	0,55	–27,6
		1,98	–36,8
CaCl <sub>2</sub> –CaO (9,36)	20	0,79	–100,0
		1,62	–196,0

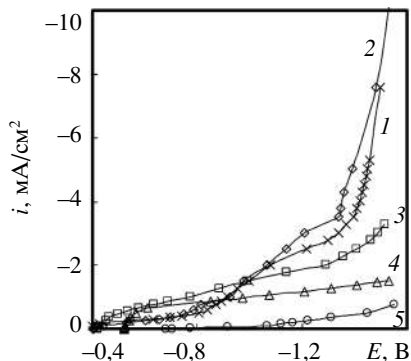


Рис. 4.5. Стационарные катодные поляризационные кривые на Pt в атмосфере  $O_2$  при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  в расплавах  $CaCl_2$  [163] с концентрацией  $CaO$ , мол. %:  
1 – 1,0; 2 – 2,8; 3 – 4,6; 4 – 9,4; 5 – 9,4 (атм. Ar)

кривых наблюдается площадка предельного тока (около  $1\text{ mA/cm}^2$ ), гораздо более выраженная по сравнению с таковой на кривых, полученных в расплавах с меньшим содержанием  $CaO$ . На кривых 1–3 при смещении потенциала электрода в отрицательную область плотность тока непрерывно возрастала и не выходила на площадки предельного тока. Замена атмосферы  $O_2$  на Ar привела к снижению предельной плотности тока процесса (4.11) в расплаве с 9,36 мол. %  $CaO$  (кривая 5).

Данные факты свидетельствуют в пользу протекания катодного процесса (4.11) в пленке на трехфазной границе в кальций-содержащих оксидно-галогенидных расплавах при концентрациях  $CaO$ , далеких от насыщения.

Анализ экспериментальных вольтамперограмм позволил сделать вывод о существенном влиянии на кинетику восстановления кислорода на платиновом катоде процессов, протекающих в пленке на трехфазной границе, где происходит основная генерация тока и имеет место значительное превышение концентрации оксида кальция по сравнению с таковой в объеме.

#### 4.3. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СПЛАВОВ С КАЛЬЦИЕМ

Сплавы кальция используются в металлургии как раскислители, десульфуризаторы, дегазаторы и модификаторы при получении черных и цветных металлов, а также для производства подшипниковых сплавов [24, 36, 63–65]. На основе сплава кальция с медью разработан промышленный способ получения кальция [1, 3].

Электроосаждение кальция на жидкие катоды сопровождается значительной деполаризацией, обусловленной образованием сплавов и понижением активности кальция в них, что позво-

ляет значительно снизить обратное растворение кальция с катода в электролит и таким образом увеличить выход по току. Отличительная черта электролиза при получении сплавов – зависимость скорости процесса не только от транспортных свойств электролита, но и от скорости отвода выделяющегося на поверхности металла, в нашем случае кальция, в объем сплава. Большое влияние могут оказывать явления, связанные с зависимостью поверхностного натяжения жидкометаллического электрода от величины электродного потенциала [62]. Заметно воздействует на скорость процесса получения сплавов электромагнитное перемешивание сплава, что особенно сказывается при значительных токовых нагрузках электролизеров.

Следует отметить, что основное внимание исследователей было уделено сплавам кальция с легкоплавкими металлами (Pb, Zn, Sn, Al, Li, Mg и др.) [35, 46, 51, 178–185], причем более пристально изучались физико-химические свойства и термодинамика сплавов, в том числе методом эдс, чем электродные процессы. Это связано, вероятно, с ограниченным использованием электрохимических технологий получения сплавов кальция из ионных расплавов.

Рассмотрим роль деполяризации при получении сплавов кальция с рядом металлов. Потенциал выделения кальция на индифферентном электроде определяется уравнением Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+}}, \quad (4.14)$$

а на взаимодействующем жидкометаллическом электроде

$$E_1 = E_0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Ca}}}, \quad (4.15)$$

где  $E_0$  – стандартный потенциал кальция,  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  – активность ионов кальция в расплаве,  $a_{\text{Ca}}$  – активность кальция в сплаве.

Разность потенциалов выделения кальция отражает величину деполяризации:

$$\Delta E = -\frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}}. \quad (4.16)$$

Таким образом, величина деполяризации определяется термодинамикой сплава и зависит от его состава на границе с электролитом. В процессе электролиза она будет уменьшаться с увеличением активности кальция в сплаве.



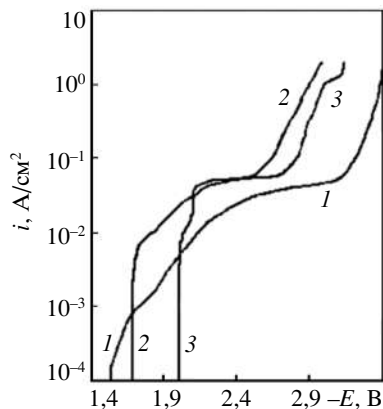


Рис. 4.6. Поляризационные кривые молибденового (1), кадмиевого (2) и цинкового (3) катодов [173] в расплаве, мол.%, 74KCl–26CaCl<sub>2</sub> при 973 К

Приведенные в работе [173] катодные поляризационные кривые для жидких цинкового и кадмиевого электродов (рис. 4.6) в расплаве, мол.%, 74KCl–26CaCl<sub>2</sub> имеют несколько характерных участков. Начальный участок соответствует процессу восстановления катионов этих металлов, появившихся в расплаве в результате коррозии. Следующий за ним наклонный участок судя по характеру поляризации молибденового электрода (кривая 1), связан с перезарядом ионов кальция  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^+ - e$ , а затем начинает выделяться кальций с образованием сплава при соответствующей деполяризации. Найденные из поляризационных измерений величины максимальной деполяризации удовлетворительно совпадают с вычисленными из термодинамических данных для сплавов кальция с цинком (0,78 В) и кадмием (0,75 В). Характерно, что на цинке наблюдается менее заметное изменение потенциала электрода по сравнению с кадмиевым, что автор [173] связывает с ограниченной растворимостью кальция в цинке, а это приводит к относительно быстрому насыщению поверхности сплава кальцием и появлению предельного тока. Определенную роль на характере поляризационных кривых играет и образование твердых интерметаллических соединений на поверхности жидкого сплава.

Кинетика сплавообразования, как отмечалось ранее, зависит от скорости отвода кальция с поверхности в объем сплава; последняя в свою очередь определяется величиной коэффициента диффузии кальция и толщиной диффузионного слоя в жидком сплаве. Ее можно сильно уменьшить принудительным перемешиванием жидкого сплава.

В работах, посвященных определению коэффициентов диффузии, использованы как расчетные методы (по уравнению Стокса–Эйнштейна) [49, 76, 186–191], так и экспериментальные, включая капиллярные [182] и электрохимические [162, 190]. Найденные значения коэффициентов диффузии для различных

сплавов обычно находятся в пределах  $(1-7)10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с и мало зависят от концентрации сплавов. В работе [49] отмечается, что расчетные величины коэффициентов диффузии в ряде случаев значительно отличаются от экспериментальных. На это было обращено внимание в работе [190], в которой приводятся результаты определения коэффициента диффузии кальция в цинке электрохимическим методом. Температурная зависимость  $D_{\text{Ca(Zn)}}$  описывается выражением:

$$\lg D_{\text{Ca(Zn)}} = -2,936 - 2062/T, \text{ см}^2/\text{с}, \quad (4.17)$$

а толщина диффузионного слоя  $\delta \approx (3-4)10^{-2}$  см.

Величины  $D_{\text{Ca(Zn)}}$ , рассчитанные по уравнению Стокса-Энштейна, в 2 раза отличаются от найденных из экспериментальных данных, а установленное значение толщины диффузионного слоя почти на порядок ниже ( $\delta = 6 \cdot 10^{-3}$  см). В ряде случаев имеет место удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных величин  $D$  и  $\delta$  [49, 186]. В электрохимии расплавленных солей принято, что толщина приэлектродного диффузионного слоя солевого расплава в условиях естественной конвекции имеет величину  $(2-4)10^{-2}$  см.

Наибольший интерес с точки зрения практического применения представляют медно-кальциевые сплавы, которые, как уже указано, используются не только в производстве кальция, но и в качестве раскислителей и десульфуризаторов при получении меди. В связи с этим несколько подробнее остановимся на их электрохимическом поведении.

В литературе мало работ, посвященных изучению механизма и кинетики электродных процессов, протекающих при получении Ca–Cu сплавов. В работах [157, 158, 191] приводятся сведения по измерению поляризации твердого медного катода при выделении на нем кальция из  $\text{CaCl}_2$  при 800 °С. Типичная поляризационная кривая представлена на рис. 4.7. Видно, что при повыше-

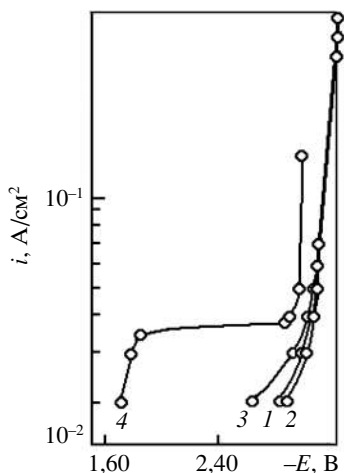


Рис. 4.7. Стационарные поляризационные кривые в расплаве  $\text{CaCl}_2$  при температуре 1073 К [157] для катодов:

1 – Mo; 2 – Fe (Армко); 3 – W; 4 – Cu

Таблица 4.4

**Температурная зависимость разности потенциалов кальция и его сплавов с медью  $\Delta E = A + BT$  [74, 192]**

Мол. доля Са в сплаве Cu–Са	A	B·10 <sup>3</sup>
0,59	–0,125	0,0651
0,72	–0,094	0,0515
0,83	–0,076	0,0457
0,91	–0,055	0,0357
0,97	–0,028	0,0178

нии плотности тока вначале достигается предельный ток, обусловленный разрядом продуктов коррозии и примесей, после чего потенциал резко сдвигается до 2,9 В, а затем меняется с плотностью тока незначительно. Это указывает на то, что вблизи данного потенциала на поверхности электрода образуется довольно богатый по кальцию сплав, концентрация которого далее меняет-

ся слабо, что обусловлено замедленным отводом кальция с поверхности в объем сплава. В этом случае повторяется ситуация, которую наблюдал автор [173] при разряде кальция на цинке, где имеет место ограниченная скорость растворения кальция (см. рис. 4.6).

Повышение плотности тока приводило к значительным колебаниям потенциала в основном в сторону отрицательных значений. Этот участок поляризационной кривой обусловлен, скорее всего, не только образованием сплава, но и реакцией перезаряда  $\text{Ca}^{2+} + e \rightarrow \text{Ca}^+$ .

Исследований по кинетике осаждения кальция на жидком сплаве Са–Си в литературе нет, что связано как со сложностью экспериментов, так и с обработкой их результатов.

Содержание кальция в Са–Си сплавах, используемых в производстве кальция, меняется в пределах 30–65 мол.% Са. Потенциалы таких сплавов [74, 192], как видно из табл. 4.4, мало отличаются от потенциала кальция, что обуславливает незначительную величину деполяризации при образовании сплавов (см. рис. 4.7). Растворимость кальция из сплавов в расплав  $\text{CaCl}_2$ , как и чистого металла, довольно высокая (табл. 4.5). Это позволяет считать, что катодные процессы, протекающие при получении сплавов, будут описываться теми же закономерностями, присущими катодному выделению кальция на индифферентном электроде (см. подраздел 4.1), но, естественно, с учетом деполяризации и диффузионных затруднений, возникающих при отводе кальция в объем сплава.

Таблица 4.5

**Растворимость кальция в  $\text{CaCl}_2$  [73]**

Содержание кальция			
в сплаве, ат. %	в хлориде, мол. %		
	1073 К (800 °C)	1123 К (850 °C)	1173 К (900 °C)
47,6	1,79±0,08	2,46±0,06	3,04±0,11
62,5	2,26±0,07	2,88±0,06	3,58±0,13
73,1	2,38±0,08	3,08±0,12	3,97±0,17
82,3	2,70±0,10	3,55±0,12	4,28±0,17
92,2	3,11±0,17	4,01±0,03	4,88±0,13
100,0	3,23±0,07	4,26±0,12	5,33±0,07

**4.4. ВЫХОД ПО ТОКУ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СПЛАВОВ**

Выход по току при электролизе в общем виде запишем:

$$\eta = P/AQ, \quad (4.18)$$

где  $P$  – количество вещества, полученного при электролизе;  $A$  – электрохимический эквивалент;  $Q$  – количество пропущенного электричества.

При получении сплавов в каждый момент электролиза изменяется состав сплава, а следовательно, и выход по току. Поэтому, обычно определяемый по уравнению (4.18) выход по току является усредненным за определенный период электролиза.

При осаждении металлов или их сплавов наблюдаются остаточные токи, связанные с перезарядом ионов, и металл начинает выделяться только после достижения их предельной величины. Если полученный на катоде металл не теряется в результате его окисления, диспергирования в расплаве и других процессов, то выход по току будет выражаться уравнением [193]:

$$\eta = 1 - i_{\text{ост}}/i, \quad (4.19)$$

где  $i_{\text{ост}}$  – определяется соотношением:

$$i_{\text{ост}} \approx \frac{nF}{\delta} D \text{Me}^{(z-n)} + \left[ \text{Me}^{(z-n)+} \right] = \text{const}. \quad (4.20)$$

Авторы работ [193, 194] предложили ввести понятие дифференциального выхода по току для процессов катодного сплавообразования, определяемого уравнением

$$d = \frac{1}{A_i} \frac{dP}{(dQ)} X_i \quad (4.21)$$

и по смыслу представляющего собой величину, полученную за бесконечно малый промежуток времени, в течение которого можно пренебречь изменением состава сплава. При учете остаточных токов дифференциальный выход по току определяется тем же соотношением (4.19), предложенным в работе [193].

В литературе достаточно много работ, посвященных влиянию условий электролиза на выход по току, созданных с целью глубже понять процессы, протекающие на электродах [195, 196], и позволяющие оценить технико-экономические показатели.

Выход по току при получении сплавов во многом определяется активностью осаждаемого металла в сплаве. Резкое его снижение обычно наблюдается в тех случаях, когда активность быстро растет [49].

Рассмотрим имеющиеся в литературе данные о выходе по току при получении медно-кальциевого сплава. По данным работы [197], ток реакции перезаряда (4.1) при получении сплава, содержащего 35–40 мас.% Са, не превышает 0,5 А/см<sup>2</sup>. Тогда, согласно уравнению (4.19), выход по току при заданных условиях не должен быть выше 50%. Следует учесть, что эти результаты относятся к ситуации, когда сплав не перемешивается. В реальных условиях, когда ванна находится под током 25–50 кА, благодаря электромагнитным полям сплав довольно интенсивно перемешивается, в результате чего уменьшается толщина диффузионного слоя, что приводит к более интенсивному переносу кальция с поверхности в объем сплава. В результате выход по току в промышленном электролизе достигает 74% [156].

Известно [198–201], что такие активные металлы, как Al, Mg, Li и Na, при электролизе хлоридных расплавов получают при выходе по току выше 90%. Этот факт побудил авторов [202, 203] провести исследования с целью уточнить, является ли достигнутая величина выхода по току на промышленном электролизере (74%) предельной или имеются еще возможности ее повысить. Рассматривались два подхода: первый – снизить влияние реакции перезаряда ионов Са<sup>2+</sup>, и второй – используя импульс-

ный ток, интенсифицировать массоперенос кальция в сплав. Как было показано в работе [203], импульсный ток позволяет ускорить процессы на жидкометаллических электродах в 1,5–2,0 раза. На снижение выхода по току влияют и продукты гидролиза  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{Ca(OH)Cl}$ ) [112, 204]. Чтобы снизить влияние этого фактора, эксперименты проводили в герметичном электролизере [202] с использованием специально очищенной соли.

Предварительные опыты на лабораторных электролизерах, как в открытом, так и в закрытом вариантах, при токе 10–20 А позволили получить сплав с содержанием кальция не более 30 мас.% при выходе его по току максимум 20–25%, что связано с высоким перезарядом в условиях практически неподвижного катода и окислением ионов  $\text{Ca}^+$  примесями в электролите. Дальнейшие исследования проводились в герметичном электролизере, позволяющем вести электролиз при 400–600 А (рис. 4.8).

Были проведены две серии опытов. В первой авторы старались соблюсти по возможности все основные параметры существующего процесса: температуру, плотность тока и высоту электролита. Подготовке расплава уделялось особое внимание, чтобы содержание  $\text{CaO}$  в нем было не больше, чем допустимо в промышленном электролизере. Во второй серии изменены высота электролита и несколько уменьшено межполюсное расстояние. Электролиз первой серии проводился с использованием электролита промышленного состава, мас. %:  $80\text{CaCl}_2$ – $20\text{KCl}$  и медно-кальциевого сплава с 40 мас.%  $\text{Ca}$ . Высота электролита составляла около 24 см. Катодная плотность тока поддерживалась равной  $0,6 \text{ А/см}^2$ , анодная –  $3 \text{ А/см}^2$ , общая площадь жидкого катода составила около  $700 \text{ см}^2$ , межполюсное расстояние 5–6 см, а ток электролиза 400 А. В процессе электролиза отбирались пробы сплава и определялся состав газа.

Полученные величины выхода по току представлены на рис. 4.9. Выход кальция по току в зависимости от длительности электролиза довольно быстро сокращается.

Во второй серии опытов почти в 2,5 раза было уменьшено количество загруженного электролита, и его высота над сплавом составляла 10 см. Кроме того, снизили и межполюсное расстояние до 3,5–4,0 см. Начальная концентрация кальция в сплаве была 36 мас.%. Остальные параметры электролиза оставались прежними. В процессе электролиза состав расплава корректиро-

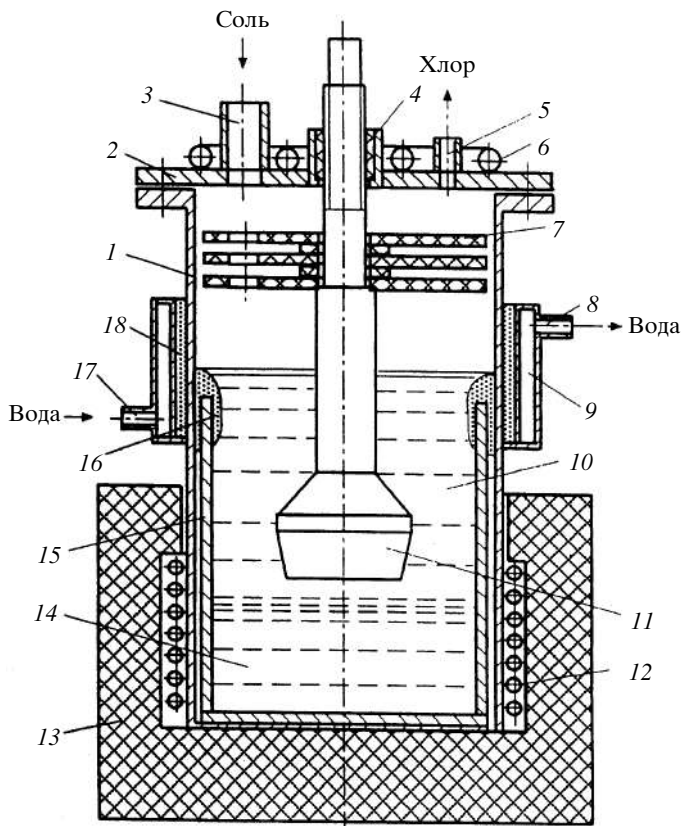


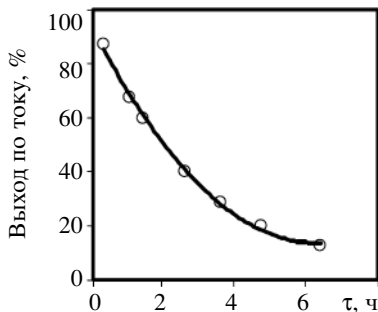
Рис. 4.8. Электролизер [202, 203]:

1 – корпус реторты; 2 – водоохлаждаемая крышка; 3 – загрузочный штуцер; 4 – сальник; 5 – трубка для отвода хлора; 6 – каналы охлаждения; 7 – графитовые экраны; 8, 16 – штуцер для подачи и отвода хладагента; 9 – теплообменник; 10 – электролит; 11 – анод; 12 – нагреватель; 13 – теплоизоляция; 14 – медно-кальциевый сплав; 15 – ванна-катод; 17 – гарниссаж; 18 – наполнитель (сплав или порошок меди)

вали подгрузкой хлорида кальция. Результаты опыта, когда содержание кальция в сплаве было доведено до 46–56 мас.%, приведены в табл. 4.6.

Такое различие в результатах электролиза, учитывая, что изменялась только высота электролита, можно объяснить в первую очередь высокими потерями тока в результате реакции  $\text{Ca}^{2+} + e \rightarrow \text{Ca}^+$ , протекающей на стенках ванны – катода, с последую-

Рис. 4.9. Зависимость выхода кальция по току от времени электролиза  $\tau$  [203]



щим окислением образовавшихся субионов хлором или на аноде.

При разряде ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на стальной стенке ванны, потенциал которой практически равен таковому сплава, деполяризация исключена в силу того, что кальций не образует сплав с железом.

Следовательно, основным процессом будет восстановление  $\text{Ca}^{2+}$  до  $\text{Ca}^+$ .

Разряд ионов кальция до металла на поверхности корпуса ванны возможен только в случае образования на поверхности катодного сплава чистого кальция, либо когда анод находится ближе к стенкам ванны, чем к поверхности катодного сплава. В условиях наших экспериментов такой вариант практически исключается, поскольку сплав с более 65 мас.% Ca всплывает, при этом деполяризация еще относительно высокая.

Учитывая, что катодный процесс протекает без заметной концентрационной поляризации (80 мас.%  $\text{CaCl}_2$  в электролите), а поверхность стенок ванны, находящихся под катодным потенциалом, велика (в первом случае 2200  $\text{см}^2$  и 900 – во втором при поверхности сплава 700  $\text{см}^2$ ), можно с большей долей уверенности утверждать, что основной причиной снижения выхода по току являются разряд  $\text{Ca}^{2+}$  до  $\text{Ca}^+$  и окисление последнего в объеме расплава хлором или прямо на аноде.

Результаты этих исследований показывают, что при соответствующей проработке технологии процесса и аппаратного оформления можно ожидать значительного увеличения выхода по току. На такую возможность указывает изучение процессов в электролизере с использованием импульсного тока [203].

Условия экспериментов с импульсным током были аналогичными описанным выше. Для того чтобы более отчетливо судить о влиянии импульсного тока, опыты проводились при высоте электролита 25 см, т. е. при неблагоприятном режиме для гальваностатического электролиза. В основе воздействия импульсного тока на массоперенос в жидком сплаве лежит зависимость поверхностного натяжения жидкого металла от изменения его потенциала во время включения и выключения поляризации-



Таблица 4.6

**Параметры электролиза при высоте расплава 10 см [202]**

Параметр	Значение	
Время электролиза, ч	5,3	6,5
Ток электролиза, А	400	390
Температура, °С	650	700
Концентрация хлора, об. %	90–95	90–95
Кол-во Са в сплаве Cu–Са, мас. %	46	56
Межполюсное расстояние, см	4,0	3,5
Выход Са по току, %	87	84

ного тока. В результате изменяется форма поверхности жидкого электрода, а ее пульсирование способствует уменьшению толщины диффузионного слоя электролита на границе с жидким сплавом, что и приводит к интенсификации электродного процесса [205–209]. Технологические преимущества применения импульсного тока при электролизе ионных расплавов с жидкими катодами были показаны в работе [2].

В настоящее время имеются теоретические обоснования импульсного метода, объясняющие не только природу явлений, лежащих в основе его эффективности, но и позволяющие оценить оптимальные значения частоты  $f$ , скважности  $q$ , амплитуды токовых импульсов  $i$  и общей продолжительностью цикла  $\tau_{\text{ц}}$ .

Диапазон частот, в котором целесообразно проводить исследования, определяется из известных соотношений [206–208]:

$$\delta = 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (4.22)$$

и

$$f = 0,2D^{2/3}\nu^{1/3}\delta^2, \quad (4.23)$$

где  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\nu$  – кинетическая вязкость;  $\omega$  – угловая скорость вращения.

В нашем случае величины  $D$ ,  $\nu$  и  $\delta$  имеют порядок  $(1-5) \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с;  $10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с и  $(5-10)10^{-3}$  см соответственно. При указанных параметрах диапазон частот, подходящий для исследований, находится в пределах 0,1–1,0 Гц, в его рамках и следует определять оптимальное значение скважности ( $q$ ) для конкретного случая электролиза.

Была проведена серия опытов, в которых длительность импульса менялась от 2,4 до 1,0 с, а пауза от 1,0 до 0,1. Режим для используемого электролизера оказался оптимальным при длительности импульса 1 с и паузе 0,1 с. При этом в интервале содержания кальция в сплаве от 30 до 45% выход по току был равен 97%.

Использование импульсного тока в промышленных масштабах осложняется отсутствием в настоящее время необходимых электротехнических устройств на столь большие токовые нагрузки.

Результатом выполненных исследований стало эффективное техническое решение – экранирование соевым гарниссажем стенок ванны выше жидкого катодного сплава. Это позволило исключить бесполезные утечки тока на стенки ванны, защитить их от коррозионного разрушения на трехфазной границе жидкий металл / расплавленный электролит / газ и повысить выход кальция по току.

#### **4.5. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ХЛОРА НА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

В этом подразделе рассмотрены процессы, связанные с выделением хлора на аноде и влиянием их на технологические характеристики электролиза хлоридных расплавов, в частности при получении медно-кальциевого сплава. Работа промышленных электролизеров свидетельствует о существенной роли анодных процессов, протекающих с газовыделением, определяющих не только такой важный показатель, как выход по току, но и качество получаемого металла, коррозию аппаратуры и экологию окружающей среды [41, 210, 211]. В первом приближении анодный процесс в хлоридном расплаве можно представить следующим образом. При малых плотностях тока, после достижения некоторого пересыщения приэлектродного слоя по растворенному хлору, начинают формироваться пузырьки хлора. Причем образование, рост и отрыв их наблюдаются на определенных местах электрода: преимущественно это поры, углубления, трещины, но, как правило, не выступы, поскольку работа возникновения на них пузырьков больше, чем на других участках поверхности. С повышением плотности тока увеличивается число активных центров зарождения пузырьков хлора, причем распределение их становится более равномерным, что связано с возрастанием

ем пересыщения расплава хлором и нивелированием энергетической неоднородности поверхности анода.

Изучению кинетики и механизма газовыделения при электролизе хлоридных расплавов посвящено достаточно много работ, в первую очередь это относится к зарождению газовых пузырьков, их росту [212–219], а также массопереносу у электрода, связанному с движением пузырьков выделяющегося хлора [220–227]. Эти процессы приводят к конвективному движению электролита в целом, определяя тем самым массообмен между анодом и катодом и скорость взаимодействия продуктов электролиза. Поэтому выход по току будет в значительной степени зависеть от правильной организации газожидкостных потоков в электролизере.

Исследования на анодах из разных углеродных материалов (ЭГ-0, ГМЗ, МГ-ОСЧ и СУ-2000) показали, что в начальный период электролиза (1–4 с) количество образующихся мелких пузырьков хлора на  $1 \text{ см}^2$  поверхности электродов зависит от величины их пористости и размеров пор, времени заполнения пор электролитом, приобретает максимальное значение за  $\approx 0,25 \text{ с}$ , затем быстро уменьшается в зависимости от длительности электролиза и достигает примерно постоянной величины за время от 1 до 4 с в зависимости от типа электрода. Естественно, что на количество пузырьков на единицу поверхности электрода, скорость их роста и коалесценции будут влиять интенсивность массопереноса и величина перенапряжения выделения хлора. На пористых электродах наблюдаются два типа пузырьков: быстро- и медленно-растущие, причем скорость роста последних может отличаться на несколько порядков от таковой первых, которые могут увеличиваться в объеме от 2 до  $20 \text{ см}^3$ . Авторы [216] считают, что скорость роста быстрораствующих обеспечивается поступлением хлора, как это следует из рис. 4.10, через поры графита, свободные от электролита, под основание растущих пузырьков. В основном (до 90%) выделение хлора обеспечивается крупными пузырьками, которые в результате коалесценции захватывают мелкие пузырьки.

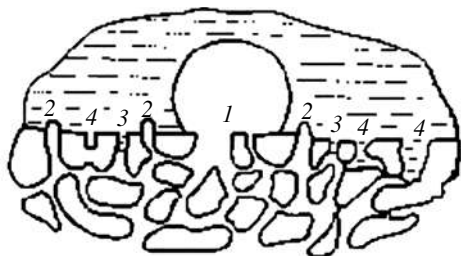
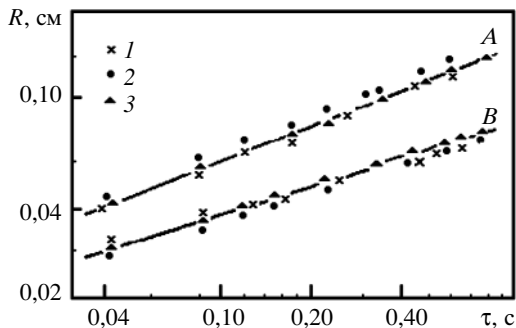


Рис. 4.10. Механизм питания пузырька за счет фильтрации газа через поры в электроде [216]: 1 – центры газовыделения; 2, 3 – активные поры; 4 – пассивные поры

Рис. 4.11. Зависимость радиуса пузырька от времени его роста в логарифмических координатах для ЭГ-0 (А) и МПГ-6 (В) при значениях  $i_a$ , А/см<sup>2</sup>:

1 – 0,045; 2 – 0,2; 3 – 0,4 [217]



На основании видеосъемок процесса выделения хлора установлено [216–218], что вначале пузырьки хлора до размера  $10^{-2}$  мм растут без коалесценции; лишь спустя некоторое время часть их (до трех и более) сливается, образуя пузырьки размером  $\approx 1$  мм, которые затем скользят вначале вдоль электрода, поглощая при этом более мелкие пузырьки и расталкивая более крупные. Отделяясь от поверхности электрода, они всплывают со средней скоростью 20–25 см/с. Отмечается, что с повышением плотности тока в пределах 0,07–0,30 А/см<sup>2</sup> диаметр отрывающихся пузырьков растет от 1,3 до 3,0 мм, а частота их отрыва увеличивается. В том случае, когда графитовый электрод хорошо смачивается и пропитан расплавом, на его поверхности, как и на стеклоуглероде, наблюдается большое количество центров зарождения газовых пузырьков и практически не образуются быстрорастущие пузырьки [212]. Таким образом, в зависимости от структуры электрода, физико-химических свойств его поверхности, в первую очередь смачиваемости, может реализоваться либо пленочный механизм роста пузырьков, либо рост с участием пор электрода, не заполненных электролитом. На рис. 4.11 представлены результаты определения радиуса растущего пузырька в зависимости от времени электролиза и плотности тока на анодах из графита марки ЭГ-0 и МПГ-6, из которых следует, что заметное влияние на рост пузырька оказывает материал анода.

Оценим долю реакций, участвующих в окислении катодных продуктов и снижении выхода по току при электролизе кальция и его сплавов. Очевидно, что благодаря высокой концентрации раствора кальция (более 2 мол.%) значительная часть ионов  $\text{Ca}^+$  будет окисляться в результате анодного процесса  $\text{Ca}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + e$ . Окисление ионов  $\text{Ca}^+$  растворенным в электролите хлором незначительно, так как его растворимость  $((0,2\text{--}4,0)10^{-6}$  моль  $\text{Cl}_2/\text{см}^3$ )

намного меньше, чем у кальция. Расчеты показывают, что ток анодного окисления  $\text{Ca}^+$  можно оценить в пределах 0,3–0,6 А/см<sup>2</sup>, что несколько ниже величины предельного тока катодного процесса восстановления  $\text{Ca}^{2+} + e \rightarrow \text{Ca}^+$  (см. подраздел 4.1). Можно полагать, что достаточно интенсивно идет окисление на поверхности расплава. Это относится и к растущим пузырькам хлора, и к поверхности электролита. Известно, что абсорбция хлора хлоридным расплавом протекает с очень высокой скоростью. Следовательно, поверхностный слой электролита, находящийся в контакте с газом, всегда будет насыщен по хлору. Растущий пузырек хлора в таком случае можно уподобить поверхности анода, поскольку скорость окисления ионов  $\text{Ca}^+$  хлором  $\text{Ca}^+ + 1/2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^-$ , протекающего на межфазной границе расплав–хлор, как и скорость реакции на аноде, обусловлена транспортными характеристиками иона  $\text{Ca}^+$ .

В этом процессе скорость окисления будут определять в первую очередь величина поверхности образующихся пузырьков и время их нахождения на аноде.

Аналогично поведет себя и поверхностный слой электролита, но в этом случае определенную роль будут оказывать всплывающие пузырьки хлора. С одной стороны, они, перемешивая поверхностный слой расплава, снижают толщину диффузионного слоя, с другой – лопнувшие пузырьки, насыщая поверхностный слой расплава хлором, поддерживают высокую окислительную способность электролита. Можно полагать, что окисление за счет реакции, протекающей на межфазной границе расплав–хлор, по скорости сравнимо с прямым анодным процессом, а его доля в общем процессе может быть значительной.

Важная характеристика при определении эффективности работы электролизера – величина напряжения на ванне, одной из составляющих которого является перенапряжение, сопровождающее анодное выделение хлора. В ранних работах [223–231] полагали, что хлор выделяется без перенапряжения и имеет место лишь омическая составляющая поляризации, но затем было установлено [232–236], что анодный процесс протекает с перенапряжением, достигающим 200–300 мВ и выше в зависимости от плотности тока, потенциала электрода и состава электролита (рис. 4.12).

Анодный процесс выделения хлора представлен реакцией

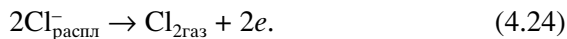
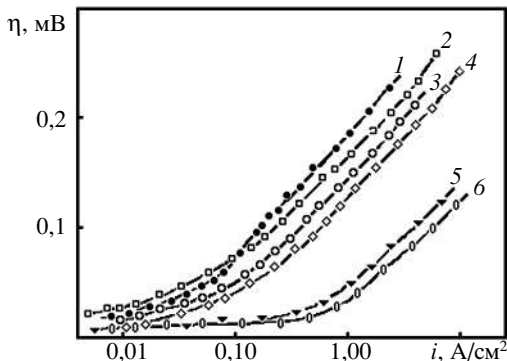
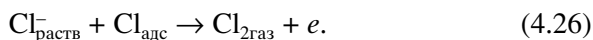


Рис. 4.12. Поляризационные кривые [236], полученные на стеклоуглеродном (1–4) и графитовых (5, 6) анодах при 1073 К в расплавах:  
1 – NaCl–KCl; 2 – KCl–LiCl; 3, 5 – KCl; 4, 6 – CsCl



Согласно данным [234], плотность тока обмена реакции (4.24) для хлоридных расплавов (при 600 °С и выше) находится в пределах 1–10 А/см<sup>2</sup>. Эти величины свидетельствуют о том, что стадия переноса электрона в качестве лимитирующей – маловероятна, во всяком случае при плотностях тока, обычно используемых при электролизе.

В настоящее время общепринято связывать анодное перенапряжение с реакциями адсорбционно-десорбционного характера, протекающих на поверхности электрода. В первую очередь это рекомбинация атомов хлора (каталитическая десорбция) и электрохимическая десорбция:



В зависимости от условий электролиза может возникать ситуация, когда скорость реакции



будет определяться лимитирующими стадиями (4.25) или (4.26). Не исключается и одновременное протекание обеих реакций (4.25) и (4.26). О лимитирующей стадии можно судить по наклону тафелевских участков поляризационных кривых при сравнении их с теоретически возможными вариантами [42, 233, 234, 236].

В табл. 4.7 приведены кинетические характеристики, найденные при анализе поляризационных кривых, полученных в расплавах хлоридов щелочных металлов при различных условиях эксперимента [238]. Наклон тафелевских участков близок к значению  $RT/2F$  и соответствует теоретическому, который должен иметь место при каталитической десорбции в условиях адсорб-

Таблица 4.7

**Наклоны тафелевского участка поляризационных кривых  $b$   
и токов обмена  $i_0$  [237]**

Расплав	Материал электрода	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$t$ , °С	$b$ , мВ	$i_0$ , мА/см <sup>2</sup>
KCl	СУ-2500	0,2–3,0	800	93–113	28–58
CsCl	СУ-2500	0,2–7,0	800	93–103	36–50
KCl–LiCl	СУ-2500	0,1–2,5	800	90–107	29–32
KCl–NaCl	СУ-2500	0,2–1,5	750	92–112	26–44
KCl	ОСЧ-7-4	0,5–2,5	800	104–119	260–500
CsCl	ОСЧ-7-4	0,6–6,3	800	88–94	460–790
KCl–LiCl	ОСЧ-7-4	0,6–2,5	800	70–134	230–500

Таблица 4.8

**Параметры анодного эффекта в хлоридных расплавах**

Анод	Электролит	$t$ , °С	$i_{кр}$ , А/см <sup>2</sup>	$\Delta\eta_{кр}$ , В	Источник
Стеклоуглерод СУ-2500	NaCl	850	0,9–3,6	0,20	[240, 241]
	KCl	800	1,0	0,20	
	NaCl–KCl	750	1,8	0,24	
	CsCl	800	14,0–18,0	0,30	
Графит ОСЧ	LiCl	650	1,5	–	[237]
	NaCl	750	1,8	–	
	KCl	800	2,6	–	
	BaCl <sub>2</sub>	1000	0,6	–	

ционной изотермы Ленгмюра при малом заполнении поверхности электрода.

При достижении определенной величины плотности тока на аноде отличается анодный эффект, что сопровождается резким ростом сопротивления электрода, повышением напряжения на ванне и снижением силы тока. Все это приводит к нарушению нормальной работы электролизера, и на практике обычно принимают меры к его предупреждению или, если это не удастся, к ликвидации. Работ, посвященных причинам и закономерностям возникновения и протекания анодного эффекта, достаточно много [42, 132, 236–241]; и из них следует, что наиболее важными характеристиками анодного эффекта в хлоридных расплавах являются критическая плотность тока

начала анодного эффекта и создающееся при этом перенапряжение.

В табл. 4.8 приведены значения критической плотности тока  $i_{кр}$  и величина перенапряжения на аноде  $\Delta\eta_{кр}$ , измеренная в момент возникновения анодного эффекта. Имеющиеся в литературе результаты показывают, что критическая плотность тока зависит от катионного состава электролита и в меньшей мере – от материала анода. Критическая величина перенапряжения  $\eta_{кр}$  меняется незначительно.

#### 4.6. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В РАСПЛАВАХ $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$

Большое внимание было уделено исследованию механизма анодного процесса на углероде в оксидно-галогенидных расплавах [42, 175, 236, 242–246] в широком диапазоне температур (500...1000 °C). Остановимся подробнее на имеющихся данных относительно анодного процесса на углероде в расплаве  $\text{CaCl}_2$  с добавками  $\text{CaO}$ .

В работе [175] методом вольтамперометрии исследован анодный процесс на стеклоуглероде в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  при 850 °C. Типичные вольтамперограммы представлены на рис. 4.13.

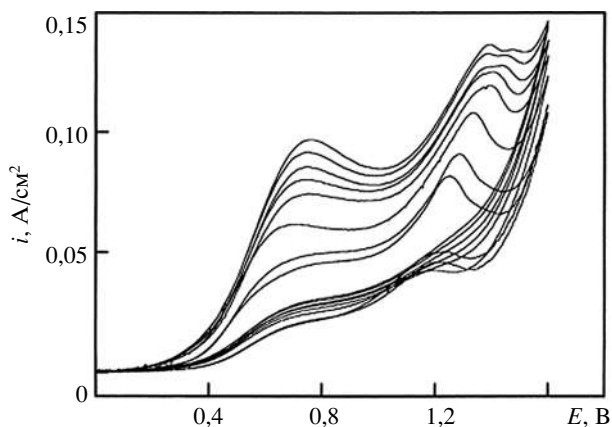
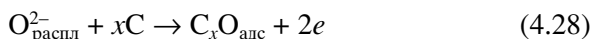


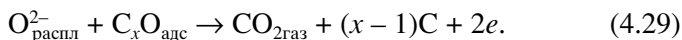
Рис. 4.13. Вольтамперограммы [175], полученные на стеклоуглероде при скоростях развертки потенциала 1–9 В/с в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  ( $9,6 \cdot 10^{-5}$  мол/см<sup>3</sup>) и 850 °C



Показано, что анодный процесс включает две последовательные необратимые электрохимические стадии



и



Рассчитанные по приведенным данным значения коэффициента диффузии кислородсодержащих частиц, коэффициента переноса заряда и константы скорости переноса заряда составили соответственно:  $2,0 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, 0,43, и  $1,8 \cdot 10^{-5}$  см/с. Низкое значение коэффициента диффузии авторы [113] связывают с образованием оксихлоридных комплексных частиц при растворении CaO в расплаве CaCl<sub>2</sub>, например, по реакции



Она предшествует электрохимической стадии (4.28) и при определенных плотностях тока может лимитировать процесс в целом.

В работе [246] исследовано электрохимическое поведение CaO в расплаве CaCl<sub>2</sub>–KCl. Авторами показано, что процесс разряда ионов кислорода на стеклоуглероде протекает необратимо

и включает в себя две последовательные стадии: электрохимическую адсорбцию (4.28) и десорбцию (4.29).

В работе [247] исследована стационарная поляризация графитового анода в расплаве CaCl<sub>2</sub>–(1–8 мол.%)CaO при 790...870 °С и плотностях тока 10<sup>–2</sup>–10 А/см<sup>2</sup>. Авторы отмечают несколько характерных волн на поляризационных кривых (рис. 4.14), связанных с выделением CO, CO<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>.

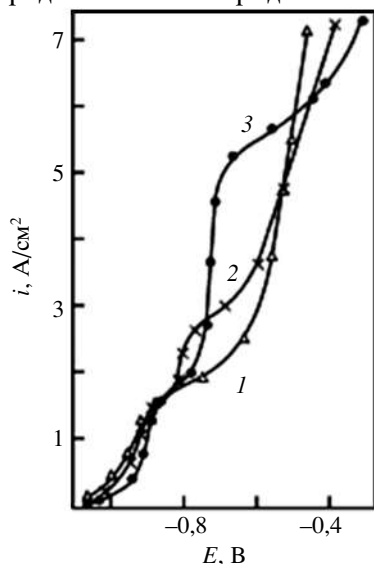


Рис. 4.14. Анодные поляризационные кривые [247], полученные на графите при 820 °С в расплаве CaCl<sub>2</sub> с концентрацией CaO, мол. %:

1 – 1,2; 2 – 2,4; 3 – 8,4

При высоких плотностях тока возможно также образование  $\text{SOCl}_2$ . Получены и проанализированы температурная и концентрационная зависимости предельной плотности тока окисления ионов кислорода.

Температурная зависимость предельной анодной плотности тока  $i_{\text{lim}}$  при концентрации  $\text{CaO}$  в расплаве 4,7 мол.% описывается уравнением

$$\log i_{\text{lim}} = 3,22 - 2860/T, \quad (4.31)$$

в то время как зависимость  $i_{\text{lim}}$  от концентрации  $\text{CaO}$  линейна ( $i_{\text{lim}} = 1,43(\text{мол.}\% \text{ CaO})$ ) лишь до 2 мол.%  $\text{CaO}$ . При повышении концентрации  $\text{CaO}$  наблюдается отклонение  $i_{\text{lim}}$  от линейности в сторону меньших значений, что авторы объяснили увеличением вязкости расплава.

На основании исследований авторами определены оптимальные значения анодной плотности тока и концентрации  $\text{CaO}$  в расплаве для стабильного протекания анодного процесса без выделения токсичных  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SOCl}_2$ .

Из изложенного можно сделать заключение, что схема анодного процесса на углероде в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  аналогична той, что хорошо изучена и принята для анодного процесса на углероде в криолит-глиноземных расплавах при 950...1000 °C [242–244] и расплавах  $\text{KF--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  при 700...800 °C [245].

#### **4.7. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ, ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

Высокая растворимость  $\text{CaO}$  в расплаве  $\text{CaCl}_2$  позволила авторам работы [248] рассмотреть возможность применения оксидных малорасходуемых анодов при электролизе оксидно-хлоридных расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ . Положительное решение этой задачи позволило бы использовать для получения медно-кальциевого сплава более дешевое сырье  $\text{CaO}$  вместо безводного  $\text{CaCl}_2$ , и таким образом создать экологически чистый процесс, когда вместо хлора на аноде будет выделяться кислород. Кроме того, полученные сведения позволили бы наряду с имеющимися данными по аналогичным исследованиям в криолит-глиноземных расплавах глубже понять механизм и кинетику процессов разряда анионов кислорода на кислородвыделяющих анодах. В последнее время возможность внедрения таких технологий стала

изучаться активнее в связи с постоянным увеличением стоимости энергоресурсов и штрафов за выбросы отравляющих газов в атмосферу.

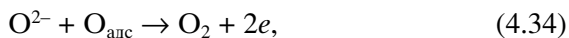
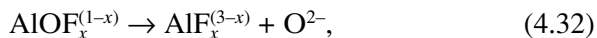
Прежде чем перейти к изложению результатов исследований в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ , кратко остановимся на полученных данных по поведению оксидных электродов в криолит-глиноземных расплавах. Попытки заменить расходуемые углеродные аноды на нерасходуемые оксидные при получении алюминия предпринимались давно [249–251]. Аноды, изготовленные из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , оказались наиболее устойчивыми, но были непригодны из-за низкой электропроводности. Последующие исследования были связаны с поисками оксидных и металл-оксидных композиций, удовлетворяющих условиям коррозионной стойкости и электропроводности. В публикациях, особенно патентного характера, сообщалось, что наиболее перспективными для электролиза криолит-глиноземных расплавов являются аноды, состоящие из соединений со структурой шпинели  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , рутила ( $\text{ZrSnO}_4$ ,  $\text{ZrCeO}_4$  и др.), а также композиций на их основе с добавками  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  и других, в том числе благородных, металлов [252–266]. Однако в первую очередь из-за их высокой растворимости в криолит-глиноземном расплаве при  $950\ldots 1000^\circ\text{C}$  практического применения такие аноды не нашли.

Применение оксидных, металлических и металл-оксидных кислородвыделяющих анодов выглядит более оптимистичным при понижении температуры электролиза [267–270]. В работах [268–273] была экспериментально проверена коррозионная устойчивость металл-оксидных композиций  $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4\text{--}(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe})\text{O}$ – $(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe})$  и металлических сплавов  $\text{Cu--Fe--Ni}$  при электролизе оксидно-фторидных расплавов  $\text{KF--NaF--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  при  $750\ldots 850^\circ\text{C}$ . С использованием разных методик были оценены значения скорости коррозии анодов, которые оказались существенно ниже в сравнении с их значениями в криолит-глиноземных расплавах.

В работах, связанных с изучением кинетики и механизма процессов разряда кислорода, основное внимание было сосредоточено на электродах  $\text{SnO}_2$ , допированных  $\text{CuO}$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  для повышения электропроводности [274–281]. Ряд вопросов о результатах исследований и применения оксидных анодов обсуждается в обзорных работах [266, 282–285].

На основании публикаций, посвященных кинетике и механизму выделения кислорода на оксидных анодах, в настоящее

время можно сделать следующий вывод о характере протекающих процессов. В работе [286] при поляризации платинового анода в криолит-глиноземном расплаве на поляризационных кривых отмечено два линейных участка, что позволило предложить следующий механизм процесса. Анодная реакция была разделена на четыре стадии:



Предполагая, что стадия (4.32) не вносит вклад в перенапряжение, по крайней мере, при плотностях тока, используемых в опыте, авторы вывели уравнения, связывающие плотность тока и перенапряжение. Из них следовало, что при высоких плотностях тока наклон тафелевского участка соответствует  $RT/F$ , а при низких плотностях тока –  $RT/3F$ , что отвечает 0,253 и 0,084 В при 1273 К. Эти значения хорошо согласуются с экспериментом. При плотностях тока 1,1 А/см<sup>2</sup> ход поляризационной зависимости отклоняется от тафелевского прямолинейного участка, что объясняется замедленной реакцией десорбции (4.35).

Позднее, с помощью спектральных методов анализа [287] и термохимических оценок [288] состав комплексных частиц Al–O–F в расплавах MeF–AlF<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me = Li, Na, K) при 700...1000 °С был уточнен, при этом представленная схема процесса выделения кислорода на нерасходуемых анодах не изменилась [242, 245].

В работе [276] на основании хроногальваностатических и хронопотенциостатических измерений отмечается, что перенапряжение на аноде из SnO<sub>2</sub> составляет 100–200 мВ, а процесс контролируется скоростью реакции (4.33).

Стационарные поляризационные кривые, снятые в расплаве NaF–AlF<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на электроде, содержащем, мас.%, 96SnO<sub>2</sub>, 2Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2CuO при 1273 К [275], имели один линейный участок, а допирование такого электрода оксидами других металлов, например RuO<sub>2</sub>, приводило к появлению второго тафелевского участка. Результаты не совпадали с теорией, и авторы не делали каких-либо выводов по кинетике процесса. В другой работе этих

авторов [278], посвященной исследованию влияния состава электрода на характер анодного процесса, не найдено различия в поведении ферритовых ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) и керметных ( $\text{Ni-Cu-Fe-O}$ ) электродов, в то время как на электродах из  $\text{SnO}_2$  наблюдалось каталитическое влияние допирующих элементов в следующей последовательности:  $\text{Ru} > \text{Fe}(\text{Cr}) > \text{Co}(\text{Mn}) > \text{Ni}$ .

Авторы [279] наблюдали два тафелевских наклона на стационарных поляризационных кривых, снятых в криолит-глиноземных расплавах, насыщенных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Они считают, что при низких плотностях тока лимитирующей является реакция электрохимической десорбции (4.34), а при высоких – реакция переноса заряда (4.33). Величина перенапряжения, найденная в этих измерениях, при  $1 \text{ A/cm}^2$  достигает 250 мВ. Несмотря на то что наклоны тафелевских участков зачастую удовлетворительно совпадают с теоретическими значениями, авторы считают, что определять лимитирующую стадию процесса только по наклону линейных участков поляризационных кривых не совсем корректно, так как протекающие реакции более сложны и требуют дополнительных исследований.

В табл. 4.9 приведены результаты, полученные при электролизе криолит-глиноземных расплавов с анодами на основе  $\text{SnO}_2$  [277].

Исследования по поведению оксидных анодов в хлоридно-оксидных расплавах авторы [248, 289–295] вынуждены были начать с поисков состава электродов, обладающих высокой электропроводностью и коррозионной устойчивостью в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  как без тока, так и под ним. Для опытов были выбраны оксиды, которые по характеристикам могли бы стать основой для последующей проработки состава электрода. Результаты измерения растворимости некоторых оксидов в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  приведены в табл. 4.10.

Наиболее приемлемыми по коррозионным свойствам являются оксиды железа и никеля. Оксид никеля из-за его низкой электропроводности использовать нельзя, однако при допировании его оксидом лития электропроводность возрастает [296] и такой состав может использоваться для изготовления электродов.

Изучение коррозии керамики  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$  в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  показало, что ее стойкость с добавлением  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $4 \cdot 10^{-3}$  мас.%) даже несколько возросла, а содержание лития в электролите после испытаний не превышало  $2 \cdot 10^{-3}$  мас.%. Относительно хорошие результаты по коррозии показал оксид желе-

Таблица 4.9

**Результаты электролиза с окисными анодами в криолит-глиноземном расплаве при 1203 К [277]**

Состав анода	Плотность, %	Пористость, %	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>		Время электролиза, ч	Выход по току, %	Скорость коррозии, мг/(см <sup>2</sup> ·ч)	Глубина коррозии, (см/ч)10 <sup>4</sup>
			$i_a$	$i_k$				
SnO <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cu–Fe	5,7	16,0	0,68	0,97	12	89	2,40	4,2
	5,7				24	93	1,30	2,3
					36	92	1,50	2,6
SnO <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CuO	6,3	6,3	0,68	0,97	11,6	88	0,64	1,0
					24	93	0,90	1,4
					36	91	0,75	–
SnO <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cu	6,0	12,7	0,67	0,97	12	89	0,42	0,7
					24	90	0,38	0,6
					36	91	0,35	0,6

Таблица 4.10

**Растворимость индивидуальных оксидов в расплаве CaCl<sub>2</sub>–CaO при 1073 К**

Оксид	CaO в расплаве, мас. %	Содержание оксида в расплаве, мас. %			
		Время взаимодействия, ч			
		2	3	4	5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,8	1,6·10 <sup>-2</sup>	2,2·10 <sup>-2</sup>	4,3·10 <sup>-2</sup>	4,2·10 <sup>-2</sup>
ZnO	1,8	1,1·10 <sup>-1</sup>	1,2·10 <sup>-1</sup>	1,2·10 <sup>-1</sup>	1,1·10 <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub>	1,8	6,7·10 <sup>-3</sup>	8,4·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>-2</sup>	1,2·10 <sup>-2</sup>
SnO <sub>2</sub>	1,7	1,1·10 <sup>-2</sup>	1,4·10 <sup>-2</sup>	1,5·10 <sup>-2</sup>	1,4·10 <sup>-2</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	4,3·10 <sup>-3</sup>	5,7·10 <sup>-3</sup>	7,2·10 <sup>-3</sup>	7,2·10 <sup>-3</sup>
NiO	1,8	3,8·10 <sup>-3</sup>	8,9·10 <sup>-3</sup>	5,1·10 <sup>-3</sup>	5,1·10 <sup>-3</sup>

за Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако дальнейшие исследования керамики на его основе выявили возможность протекания обменных реакций с расплавом CaCl<sub>2</sub> и как следствие резкое ухудшение электропроводности таких анодов из-за образования на их поверхности ферритов кальция [297].

Для окончательного выбора состава электрода были проведены испытания разных по составу электродов из оксидов (более 30 композиций) под током в расплаве CaCl<sub>2</sub>–CaO (5 мас. %) при 1073 К. Исследования проводились в ячейке с разделенными электродными пространствами. Электроды гото-

Таблица 4.11

**Скорость коррозии оксидных анодов под током в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  (5 мас.%) при 800 °С [297]**

Состав анода, мас.%	Скорость коррозии, мг/(см <sup>2</sup> ·ч)	$i$ , А/см <sup>2</sup>	Режим синтеза	
			$T_{\text{обжига}}$ , К	Время обжига, ч
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}65$ ; $\text{TiO}_2\text{--}31$ ; $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--}4$	3–5	0,10	1350	6
	4–8	0,25	1350	6
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}65$ ; $\text{TiO}_2\text{--}32$ ; $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}3$ $\text{NiO--}97,5$ ; $\text{Li}_2\text{O--}2,5$	6–8	0,25	1350	6
	0,5–0,6	0,25	1350	6
	3–5	0,25	1150	4

вились тщательным смешением исходных оксидов, прессованием и спеканием на воздухе при 1400–1600 К. Заметное влияние на коррозионную стойкость анодов оказывали время и температура спекания.

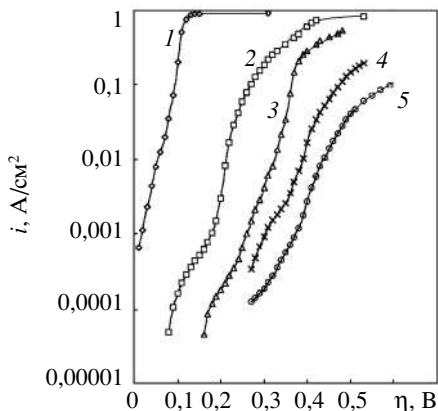
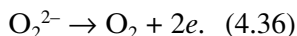
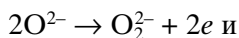
Результаты испытаний наиболее удачных составов, приведенные в табл. 4.11, свидетельствуют о преимуществе электродов из  $\text{NiO--Li}_2\text{O}$ . При электролизе, даже при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup>, их коррозия по сравнению с таковой других составов незначительна, что позволило использовать их для исследований кинетики и механизма анодного процесса в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  и  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$ . Следует отметить хорошие керамические свойства электрода, и, что существенно, его электропроводность практически не меняется с изменением содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  [298].

В работах [297, 298] было установлено, что электрод из  $\text{NiO--Li}_2\text{O}$  в атмосфере кислорода ведет себя как обратимый кислородный электрод, потенциал которого определяется, в соответствии с уравнением Нернста, активностью ионов  $\text{O}^{2-}$  и парциальным давлением  $\text{O}_2$  в газовой фазе. На рис. 4.15 представлены результаты измерений поляризации электрода  $\text{NiO--Li}_2\text{O}$  в зависимости от концентрации  $\text{CaO}$  в электролите. Электрод сравнения – хлорный.

Анодные процессы, протекающие в оксидно-хлоридных расплавах на основе смеси солей  $\text{NaCl--KCl}$  на индифферентных платиновом и золотом электродах, были рассмотрены в работах [170, 173, 299, 300]. В качестве доноров ионов  $\text{O}^{2-}$  служили оксиды лития и бария, а также гидроксиды КОН и NaOH. На поляризационных кривых наблюдали две волны, которые авторы от-

Рис. 4.15. Поляризация анода из NiO–Li<sub>2</sub>O (6 мол.%) в расплаве CaCl<sub>2</sub>–CaO при температуре 1073 К и концентрациях CaO, мол.% [297]: 1, 2 – 9,4; 3 – 3,9; 4 – 1,9; 5 – 0,8. Кривая 1 получена в атмосфере O<sub>2</sub>, 2–5 – в атмосфере He

несли к окислению O<sup>2-</sup> до кислорода через стадию образования пероксидного иона O<sub>2</sub><sup>2-</sup> по схеме



Аналогичные результаты получены при окислении O<sup>2-</sup> на золотом электроде в расплаве NaCl–Na<sub>2</sub>O [301].

При изучении разряда ионов O<sup>2-</sup> в расплаве Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечалась определенная зависимость механизма анодного процесса от природы и состава электрода [275, 276]. Поэтому делать выводы о характере анодного процесса на керамическом электроде на основании результатов, полученных на электродах Pt и Au, без дополнительных экспериментов нельзя.

Рассмотрим результаты исследований процессов, протекающих на электроде NiO–Li<sub>2</sub>O в расплаве CaCl<sub>2</sub>–CaO. Электрод из NiO–Li<sub>2</sub>O является полупроводником *p*-типа, и его электрохимическое поведение обусловлено рядом особенностей, связанных в первую очередь с участием носителей заряда зоны проводимости и валентной зоны. По данным [296], удельное сопротивление электрода используемого состава находится в пределах 0,10–0,01 Ом·см. Это позволяет считать, что реализуются условия, когда падение потенциала происходит в основном в двойном электрическом слое. Тогда для описания зависимости поляризации от плотности тока можно применять уравнения электрохимической кинетики [302]. Чтобы убедиться, не оказывает ли влияние концентрация Li<sub>2</sub>O в электроде на поляризационные характеристики, были проведены исследования с анодами, содержащими от 6 до 22 мол.% Li<sub>2</sub>O. В пределах ошибки измерений поляризационные кривые совпадали, и все последующие опыты проводились с электродами, содержащими 6,0±0,5 мол.% Li<sub>2</sub>O.



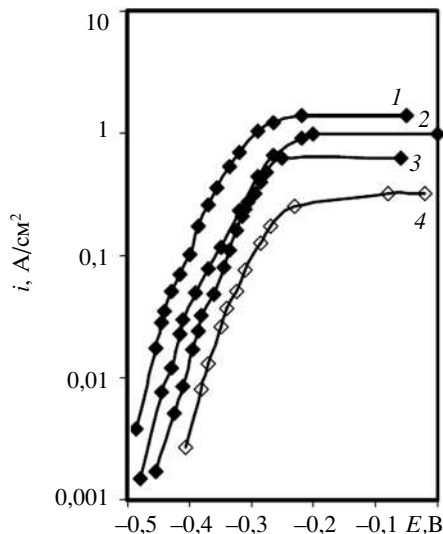


Рис. 4.16. Зависимость поляризации анода из  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$  (1–2 мол.%) в атмосфере  $\text{O}_2$  от состава расплавов (1–3) и температуры (3, 4) [163].

1 –  $T = 1123$  К, расплав, мол.%, 90,6 $\text{CaCl}_2$ –9,4 $\text{CaO}$ ; 2 –  $T = 1123$  К, расплав, мол.%, 84,1 $\text{CaCl}_2$ –6,6 $\text{CaF}_2$ –9,3 $\text{CaO}$ ; 3 –  $T = 1123$  К, расплав, мол.%, 71,0 $\text{CaCl}_2$ –19,0 $\text{CaF}_2$ –10,0 $\text{CaO}$ ; 4 –  $T = 973$  К, расплав, мол.%, 71,0 $\text{CaCl}_2$ –19,0 $\text{CaF}_2$ –10,0 $\text{CaO}$

На рис. 4.16 представлены поляризационные кривые, снятые в расплавах  $\text{CaCl}_2$ – $\text{CaO}$  и  $\text{CaCl}_2$ – $\text{CaF}_2$ – $\text{CaO}$  при 973 и 1123 К [163, 303]. Обращает на себя внимание, что при увеличении концентрации  $\text{CaF}_2$  с 0 до 19 мол.% предельный ток снижается до оксидным ионам с 1,39 до

0,63  $\text{A/cm}^2$ . Таким образом, повышение концентрации ионов фтора в расплаве приводит к значительному возрастанию транспортных затруднений при разряде оксид-ионов на аноде и вследствие этого снижению предельных плотностей тока (см. таблицу 4.12).

Кроме этого, такой характер зависимости, возможно, вызван увеличением вязкости расплава при возрастании соотношения  $[\text{F}]/[\text{Cl}]$  [304]. На основе этих результатов, в работе [163] делается предположение о наличии значительных транспортных затруднений в смешанных хлоридно-фторидно-оксидных расплавах. Увеличение предельного тока (см. рис. 4.16) с 0,32 до 0,63  $\text{A/cm}^2$  с возрастанием температуры от 973 до 1123 К связывается с расторможением процесса доставки оксидных ионов к фронту анодной реакции.

На поляризационных кривых (см. рис. 4.15) можно выде-

Таблица 4.12

**Значения предельного тока на стационарных поляризационных кривых, полученные для анода из  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$  в расплаве  $\text{CaCl}_2$ – $\text{CaF}_2$ – $\text{CaO}$  [163, 303]**

$\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$ , моль/моль	$[\text{CaO}]$ , мол.%	$T$ , К	$i_{\text{пр}}$ , $\text{A/cm}^2$
0/1	9,4	1123	1,39
0,0785/1	9,3	1123	0,98
0,2677/1	2,5	1073	0,26
		1123	0,26
	5,0	1073	0,32
		1123	0,54
	10,0	973	0,32
		1073	0,42
		1123	0,63

Таблица 4.13

**Результаты электролиза расплава  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  с анодом  $\text{NiO--Li}_2\text{O}$  при 1073 К**

Атмосфера	Плотность тока, $\text{A/cm}^2$	Содержание в расплаве, мас. %		Внешний вид анода	Анализ газа
		Ni	Li		
Гелий	0,006	0,003	0,001	Без изменений	Кислород
	0,03	0,007	0,005	—"	—"
	0,10	0,007	0,004	—"	—"
	0,20	0,028	0,009	Слабый зеленый налет	Следы $\text{Cl}_2$
Кислород	0,10	0,005	0,003	Без изменений	Кислород
	0,30	0,007	0,004	—"	—"
	0,50	0,087	0,009	Зеленый	Следы $\text{Cl}_2$

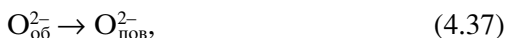
лить три участка. Первый соответствует протеканию реакции окисления примесей. На втором наблюдается выделение кислорода, о чем свидетельствует анализ выделяющегося газа. При плотностях тока выше  $0,3 \text{ A/cm}^2$  отмечается присутствие хлора, причем количество его увеличивается с плотностью тока. Последний участок связан с достижением предельного тока разряда ионов  $\text{O}^{2-}$  и совместным выделением кислорода и хлора. Результаты опытов приведены в табл. 4.13.

При плотностях тока, когда образуется хлор, поверхность анода покрывается зеленым налетом, согласно анализам представляющим собой  $\text{NiO}$ . Известно, что  $\text{NiO}$  – практически изолятор и его появление на электроде приводит к резкому увеличению сопротивления анода и нарушению процесса электролиза.

Характерно, что при прочих равных условиях в атмосфере гелия по сравнению с атмосферой кислорода предельный ток разряда ионов  $\text{O}^{2-}$  ниже, а на последнем участке кривой 2 (см. рис. 4.15) перед предельным током меняется наклон поляризационной кривой. Причем наклон начальных участков кривых совпадает. Заметно различие и при электролизе, когда над расплавом создавалась в основном атмосфера гелия (см. табл. 4.13). Объяснить влияние гелия, вероятно, можно следующим образом. Гелий, адсорбируясь на поверхности электрода, уменьшает активную его поверхность, на которой протекает разряд ионов  $\text{O}^{2-}$ , и последующее выделение кислорода. При низких плотностях тока активных участков, не занятых гелием, достаточно и адсорбция его практически не сказывается на величине перенапряже-

ния. Безусловно, влияют на ход поляризационной кривой процессы на трехфазной границе газ–электрод–электролит. Они могут вносить существенный вклад в генерацию тока анодным процессом за счет облегченного отвода выделяющегося на аноде кислорода и подвода оксидных ионов в зону реакции, образующихся на границе газ–электролит за счет обменной реакции  $2\text{Cl}^- + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}^{2-}$ .

Рассматривая механизм разряда оксидных ионов на керамическом электроде, авторы [295, 297] разделяют общую реакцию  $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2\text{O}_2 - 2e$  на стадию диффузии ионов кислорода из объема к поверхности электрода:



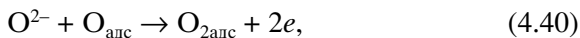
разряда ионов кислорода с образованием адсорбированных атомов:



рекомбинации:



электрохимической десорбции:



отвода молекулярного кислорода:



Диффузионный поток в слое толщиной  $\delta$  определяется уравнением

$$i_{\text{O}^{2-}} = -D(a_1 - \bar{a}_1)/\delta, \quad (4.42)$$

где  $D$  и  $a_1$  – коэффициент диффузии и активность ионов кислорода соответственно,  $\bar{a}_1$  – равновесное значение.

Плотности тока, отвечающие уравнениям разряда (4.38) и (4.40), определяются соотношениями

$$i_1 = i_{01}(\Theta_1 e^{a_1 \eta} - \Theta_2 e^{\beta_1 \eta}); \quad (4.43)$$

$$i_2 = i_{02}(\Theta_1 \Theta_2 e^{a_2 \eta} - e^{\beta_2 \eta}), \quad (4.44)$$

где  $i_{01}$  и  $i_{02}$  – плотности токов обмена;  $\Theta_1 = a_1/\bar{a}_1$  и  $\Theta_2 = a_2/\bar{a}_2$  – приведенная степень заполнения поверхности адсорбированными ионами и атомами  $O_2$ ;  $\eta$  – перенапряжение в безразмерных единицах  $\eta = 2F\Delta E/RT$ .

Поток атомов кислорода, участвующих в рекомбинации (4.39), можно представить в форме

$$i_p = i_p^0(\Theta_2^2 - 1), \quad (4.45)$$

где  $i_p^0$  – равновесный поток, отвечающий рекомбинации.

Полный ток  $I$  и токи разряда  $i_1$ ,  $i_2$  связаны условиями

$$I = 1/2(i_1 + i_2), \quad i_1 - i_2 = 4Fi_p^0. \quad (4.46)$$

Используя уравнение (4.42), поверхностное заполнение представим как

$$\Theta_1 = 1 - I/I_{\text{пр}}, \quad (4.47)$$

где

$$I_{\text{пр}} = 2FD_1\bar{a}_1/\delta. \quad (4.48)$$

Отвод молекулярного кислорода будем считать достаточно быстрым.

Совместное решение уравнений (4.42)–(4.47) позволяет получить вольтамперную характеристику  $I(\eta)$ .

Рассмотрим два предельных случая, отвечающих диффузии ионов кислорода, замедленному процессу разряда, замедленной рекомбинации или замедленному разряду ионов при участии адсорбированных атомов. Тогда поляризационная характеристика сводится к решению квадратного уравнения

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad (4.49)$$

при замедленной рекомбинации:

$$\begin{cases} a = 4Fi_p^0i_{01}e^{-2\alpha\eta}\left(e^{\alpha\eta}/I_{\text{пр}} + 1/i_{01}\right)^2 \\ b = -\sqrt{4Fi_p^0i_{01}}\left[\frac{e^{-2\eta}}{4Fi_p^0} + 2e^{\alpha\eta}\left(\frac{e^{\alpha\eta}}{I_{\text{пр}}} + \frac{1}{i_{01}}\right)\right] \end{cases} \quad (4.50)$$

$$c = 1 - e^{-2\eta}, \quad x = 1/(4Fi_p^0 i_{01})^{1/2}$$

при замедленном разряде с участием атомов кислорода:

$$\begin{cases} a = i_{01} i_{02} \left( \frac{e^{\alpha_2 \eta}}{i_{01} I_{\text{пр}}} + \frac{e^{(\alpha_1 + \alpha_2) \eta}}{I_{\text{пр}}^2} \right) \\ b = -\sqrt{i_{01} i_{02}} \left( \frac{e^{\alpha_2 \eta}}{i_{01}} + \frac{2e^{(\alpha_1 + \alpha_2) \eta}}{I_{\text{пр}}} + \frac{e^{-\beta_1 \eta}}{i_{01}} \right) \end{cases} \quad (4.51)$$

$$c = e^{(\alpha_1 + \alpha_2) \eta} - e^{-(\beta_1 + \beta_2) \eta}, \quad x = I/(i_{01} i_{02})^{1/2}.$$

Численный расчет поляризационных характеристик по уравнениям (4.49)–(4.51) представлен на рис. 4.17. Видно, что вольт-амперные характеристики для рассмотренных случаев замедленной рекомбинации (*a*) и второго разряда (*b*) имеют качественно одинаковый вид. Используя при расчетах экспериментальное значение плотности тока  $I_{\text{пр}} = 1 \text{ А/см}^2$ , видим, что расчетные кривые близки к экспериментальной при значениях  $i_{01} = 10 \text{ А/см}^2$ ,  $4Fi_p^0 = 0,001 \text{ А/см}^2$ , когда замедленной является реакция рекомбинации, и  $i_{01} = 10 \text{ А/см}^2$ ,  $i_{01} = 0,01$  или  $i_{02} = 0,001 \text{ А/см}^2$  при замедленной электрохимической десорбции. Следует отметить, что в случае замедленной рекомбинации расчетная кривая лучше совпадает с экспериментальной при указанных параметрах.

На рис. 4.18 представлен начальный участок поляризационной кривой, полученной в атмосфере кислорода. При перенапряжениях меньше 30 мВ поляризационная кривая линейна в координатах  $\Delta E-i$ . Из наклона прямой можно оценить сопротивление реакции, которое оказалось равным 36 Ом, что соответствует эффективному току обмена  $10^{-3} \text{ А/см}^2$ . Это значение достаточно хорошо совпадает с расчетным.

Экспериментальные данные и результаты теоретических расчетов позволяют сделать вывод о том, что стадию переноса заряда (4.38), вероятно, нельзя считать замедленной. Как и в других случаях, когда речь идет о газовыделяющих анодах – оксидных или углеродных (см. подразделы 4.6 и 4.7), лимитирующими являются реакции, связанные с процессом адсорбции и десорбции на поверхности электрода. Для уточнения механизма процесса в изучаемых расплавах необходимы дополнительные ис-

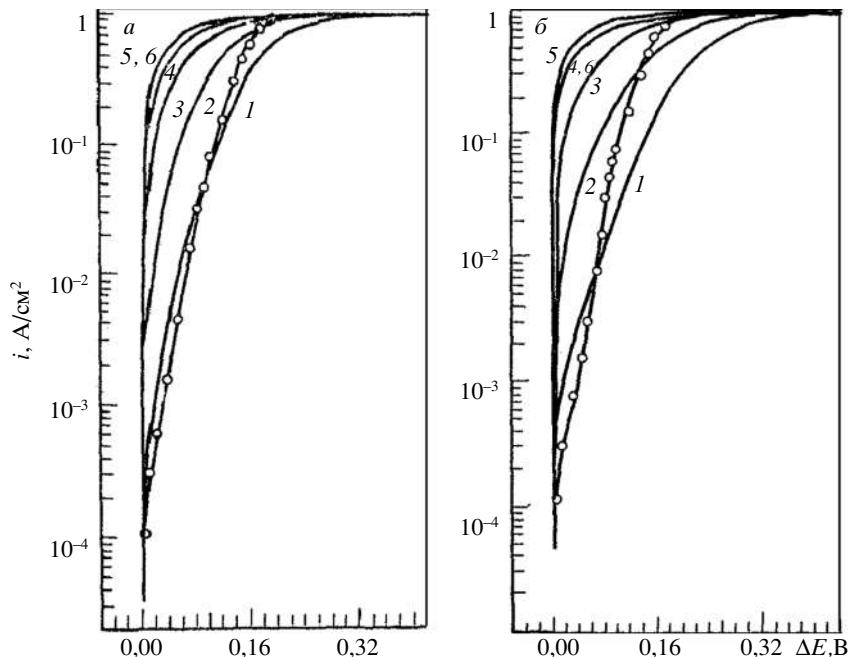


Рис. 4.17. Расчетные поляризационные кривые в случае реакций рекомбинации (а) и электрохимической десорбции (б) (второй разряд) [295, 297].  
Задаваемые параметры:  $i_{01} = 10 \text{ A/cm}^2$ ;  $T = 1073 \text{ K}$ ;  $4F\bar{i}_0$  (а) и  $i_{02}$  (б),  $\text{A/cm}^2$ ; 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,10; 4 – 1,00; 5 – 10,00; 6 – 100,00.  
Кружками обозначена экспериментальная поляризационная кривая, полученная на аноде из  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$  (6 мол.%) в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  (9,4 мол.%) в атмосфере  $\text{O}_2$  при  $1073 \text{ K}$

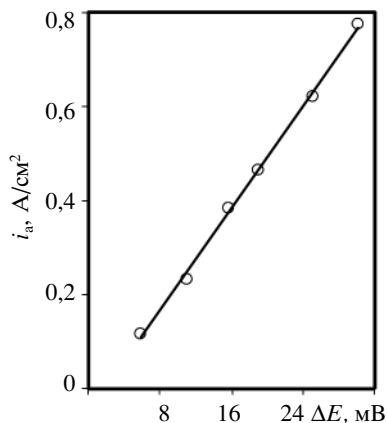


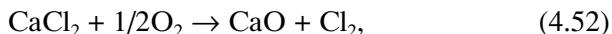
Рис. 4.18. Начальный участок поляризационной кривой, полученной на аноде из  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$  (6 мол.%) в координатах  $\Delta E-i$  при 9,4 мол.%  $\text{CaO}$  в атмосфере  $\text{O}_2$  и  $T = 1073 \text{ K}$  [295, 297]

следования, в том числе связанные с нестационарными методами исследования кинетики.

Сопоставляя результаты, полученные в криолит-глиноземных [289] и оксидно-хлоридных расплавах [295, 297], можно видеть, что в первом случае плотности анодного тока при электролизе можно поддерживать выше при меньшей коррозии, чем в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  (см. табл. 4.9 и 4.11). Вероятно, это связано с затруднением процесса разряда анионов  $\text{F}^-$ , потенциал которого значительно положительнее потенциала разряда и кислорода, и хлора.

При электролизе в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  анод из  $\text{NiO--Li}_2\text{O}$  корродирует, и особенно при плотностях тока выше  $0,2\text{--}0,5 \text{ A/cm}^2$  в зависимости от атмосферы (см. табл. 4.13). Причем соотношение  $\text{Li}_2\text{O/NiO}$ , перешедших в расплав как под током, так и без тока [294], выше, чем при появлении на поверхности электрода не проводящего ток слоя  $\text{NiO}$ .

Коррозия оксидного электрода связана не только с прямым разрядом ионов хлора и одновременным хлорированием оксидов, но и с протеканием вторичной реакции взаимодействия  $\text{CaCl}_2$  с выделившимся кислородом:



в результате которой образующийся хлор может взаимодействовать с оксидным анодом.

Если в первом случае количество разряжающихся ионов хлора можно оценить исходя из величины потенциала анода, то скорость окисления  $\text{CaCl}_2$  выделяющимся кислородом определить без дополнительных исследований довольно сложно. Эксперименты, проведенные в этом направлении [163, 295, 305, 306], позволили установить интересные зависимости скорости процесса выделения хлора от состава электролита, температур и скорости подачи кислорода через расплав. На рис. 4.19 и в табл. 4.14 представлены результаты ряда опытов, свидетельствующих об относительно высокой скорости реакции (4.52).

Обращают на себя внимание два момента. Во-первых, при увеличении содержания  $\text{CaO}$  в расплаве скорость реакции (4.52) довольно заметно снижается, во-вторых, в присутствии  $\text{CaF}_2$  и при концентрации  $\text{CaO}$  порядка 3–6 мол.% хлор в кислороде на выходе из ячейки не обнаруживался. В работе [299] приведены результаты опытов, когда электрод из  $\text{NiO--Li}_2\text{O}$  (контактирующая с расплавом поверхность  $\sim 19 \text{ cm}^2$ ) обдувался в расплаве кислородом (табл. 4.15).

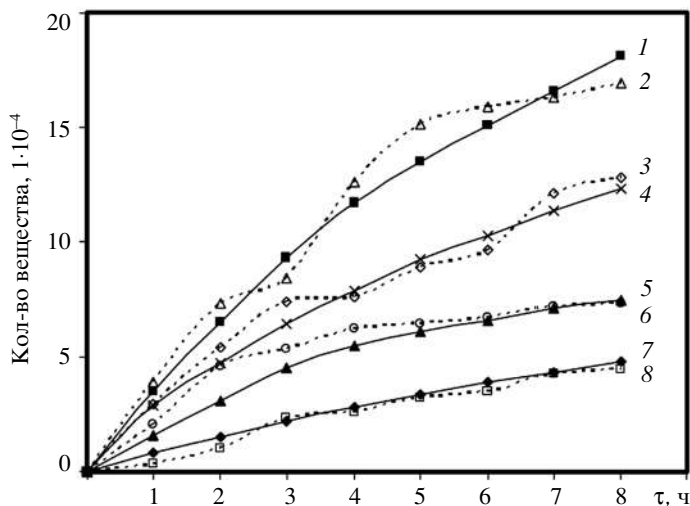


Рис. 4.19. Зависимость количества  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CaO}$  при разных скоростях подачи  $\text{O}_2$  в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  (0,18–0,26 мас. %) от времени  $\tau$  при  $T = 1123 \text{ K}$  [163, 305, 306];

Количество образовавшегося  $\text{Cl}_2$  (1, 4, 6, 7) и  $\text{CaO}$  (2, 3, 5, 8) при скорости подачи  $\text{O}_2$ , л/ч: 2 – 2,00; 3 – 1,00; 5 – 0,50; 8 – 0,35

Видно, что в присутствии  $\text{CaF}_2$  коррозия электрода ниже, чем без него, но, что существенно, присутствие  $\text{CaO}$  в расплаве приводит к увеличению содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  в солевой фазе. Влияние аниона фтора в этой работе объясняется комплексобразованием, но, вероятно, это не единственная причина наблюдаемого эффекта и необходимы дальнейшие исследования для выяснения его природы.

Об актуальности создания кислородвыделяющих анодов для электролиза оксидно-галогенидных расплавов, в частности электролиза расплава  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ , сообщается и в более поздних работах [307–309]. Показано [308], что помимо экологической выгоды замена графитового анода на оксидный (анод на основе  $\text{SnO}_2$ ) может существенно повысить катодный выход по току за счет исключения побочных реакций. В работе [309] на основе термодинамического анализа, электрохимического поведения металлов и растворимости оксидов в расплавах солей рассмотрены некоторые фундаментальные аспекты, связанные с разработкой инертных анодов для расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ .



Таблица 4.14

**Содержание хлора на выходе из ячейки при барботировании кислорода через расплав  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$  при разных условиях проведения эксперимента**

$\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$ , моль/моль	$[\text{CaO}]$ , мас.%	$T$ , К	Расход $\text{O}_2$ , л/ч	Содержание $\text{Cl}_2$ в $\text{O}_2$ , об.%
0/1	0,24	1123	0,35	0,50
	0,26			0,31
	0,23		0,5	0,68
	0,26			0,15
	0,18		1,0	0,63
	0,22			0,21
	0,42	1093		0,17
	0,45			0,15
	4,62			0,093
	4,63			0,055
	0,25		1,0	0,36
	0,29			0,20
0,2643/1	0,24	1173	1,0	0,93
	0,33			0,44
0,2643/1	5,60	1123	1,0	Нет хлора
0,2677/1	0,043			0,41
	0,10		1,0	0,40
	2,76			Нет хлора
0,3811/1	0,031		1,0	0,24
	0,060			0,18

Таблица 4.15

**Содержание компонентов  $\text{NiO--Li}_2\text{O}$  (1–2 мас.%) в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ , продуваемом кислородом (1 л/ч)**

$\text{CaF}_2/\text{CaCl}_2$ , моль/моль	$[\text{CaO}]$ , мас.%	Газ	Содержание компонентов керамики в расплаве, мг		Примечание
			Ni	Li	
0/1	Не задано	Ar	5,26	Нет анализа	Полупогруженный образец
	5,00	$\text{O}_2$	38,75 12,71	1,36 3,17	
0,2676/1	Не задано 5,65		20,10 6,27	3,61 2,97	Погруженный образец

Примечание.  $t = 850^\circ\text{C}$ , масса расплава 125 г, время выдержки образца 6 ч.

Во всех указанных работах авторы делают заключение о перспективности использования кислородвыделяющих анодов при электролизе расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ , но при этом сообщают о необходимости серьезных дальнейших исследований, результаты которых будут полезны при разработке конкретных технологий.

## Глава 5

### НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННОГО $\text{CaCl}_2$

---

Многочисленные попытки получения кальция электролизом расплавленного хлорида кальция предпринимались со второй половины XIX в., но удовлетворительных результатов не было получено. По единому мнению исследователей-электрохимиков, главной причиной неудач была высокая растворимость кальция в расплавленном хлориде.

Как было отмечено ранее, первые успехи были достигнуты в Германии (1904 г.) и США (1905 г.). На охлаждаемом катоде касания, который медленно поднимали из расплава, удалось получить слитки кальция в форме стержней [1, 310]. Процесс проводили при высокой катодной плотности тока (не ниже  $40\text{--}60 \text{ А/см}^2$ ) и напряжении на ванне  $25\text{--}30 \text{ В}$ . Недостатки способа – низкий выход кальция по току ( $40\text{--}50\%$ ), высокий расход материалов и электроэнергии. К тому же этот кальций содержал много примесей и требовал последующей очистки.

Не дали положительных результатов исследования, направленные на создание способа получения кальция электролизом его оксида, растворенного в  $\text{CaCl}_2$  и эвтектической смеси  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  [310], а также электролизом расплавленного  $\text{CaF}_2$  с графитовым анодом при  $1450^\circ\text{C}$  [311]. Возможность получения кальция электролизом расплавленной смеси  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--KNO}_3$  при  $180\text{--}200^\circ\text{C}$  при катодной плотности тока  $0,03\text{--}0,12 \text{ А/см}^2$  показана в работе [312]. Этот способ не имеет промышленных перспектив из-за малой скорости катодного процесса и окисления губчатого катодного осадка кальция при его отделении от соли как методами гидрометаллургии, так и пирометаллургии.

Существующая в России с 1949 г. технология получения кальция включает два независимых процесса: 1 – электролитическое выделение кальция из расплава  $\text{CaCl}_2 + (15\text{--}20) \text{ мас.}\% \text{ KCl}$  на медно-кальциевом катоде, 2 – извлечение кальция из обогащенного по кальцию сплава методом вакуумной дистилляции [1].

Наиболее проблемным звеном этой технологии является второй процесс, проводимый в аппаратах периодического действия. В существующем техническом исполнении он не только имеет низкие технико-экономические показатели, но и не отвечает современным экологическим требованиям, предъявляемым к промышленным технологиям.

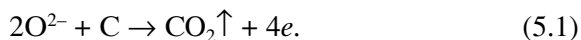
В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН разработан способ электрохимического получения кальция из его расплавленного хлорида, позволяющий осуществить непрерывный процесс. Сущность метода заключается в создании цепи из двухсекционного электролизера. В первом отсеке с электролитом  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  идет электролиз на медном катоде с образованием медно-кальциевого сплава [202]. Во втором отсеке этот же жидкий медно-кальциевый сплав используется в качестве анода, а выделяющийся из расплава  $\text{CaCl}_2$  на железном катоде чистый кальций извлекается с поверхности расплава как готовый продукт.

В данной главе рассмотрены процессы, протекающие на электродах и в электролите обоих отсеков электролизера, а также технологические параметры электролиза. Предложены наиболее перспективные, с нашей точки зрения, конструкции электролизеров для получения медно-кальциевого сплава и его анодного растворения с выделением кальция на катоде.

### 5.1. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Наиболее существенными примесями, заметно влияющими на процесс получения кальция и его сплавов, являются продукты гидролиза  $\text{CaCl}_2$  – оксид и гидроксиды, которые не были полностью удалены при обезвоживании хлорида кальция или образовались в результате взаимодействия с влагой воздуха при электролизе.

Находясь в предельно восстановленной форме, ион  $\text{O}^{2-}$  не будет участвовать в электродном процессе на катоде, и основное влияние анионов кислорода связано с его анодным окислением. А так как при электролизе используются графитовые аноды, то неизбежна реакция с непосредственным участием углерода:



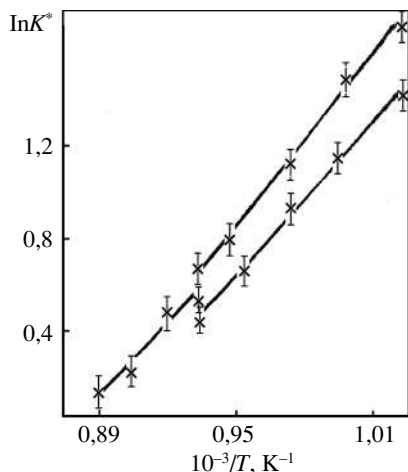
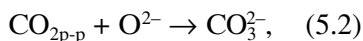


Рис. 5.1. Температурная зависимость условной константы равновесия реакции образования карбоната в расплавах [313]

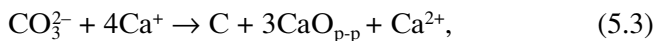
Часть газообразного  $CO_2$ , выделяющегося на аноде, растворяется в расплаве, взаимодействуя с ионами  $O^{2-}$  с образованием карбонат-анионов:



причем эта реакция сдвинута вправо [313, 314]. В результате исследований показано, что оксидная примесь в электролите

на 80% и более представлена карбонатом. Это видно из рис. 5.1, где представлена температурная зависимость условной константы равновесия реакции образования карбоната в расплавах [313].

Ионы  $CO_3^{2-}$  конвективными потоками электролита переносятся в прикатодный слой, где будут реагировать с растворенным кальцием:



в результате чего образуется мелкодисперсный углерод, который распределяется во всем объеме электролита.

При высоком содержании оксида кальция в электролите нарушается нормальный ход электролиза. Поэтому по техническим условиям содержание  $CaO$  в электролите не должно превышать 0,2 мас.% [3]. Кроме отмеченных негативных процессов  $CaO$  оказывает заметное влияние на кинетику и механизм выделения хлора.

Интересные выводы сделаны авторами [315] при изучении влияния оксидных примесей на кинетику и механизм разряда ионов хлора в расплаве, мол.%:  $CaCl_2$ –(13) $KCl$ –(1–5) $CaO$ . Установлено, что разряд ионов  $O^{2-}$ , протекающий раньше, чем разряд  $Cl^-$ , заметно влияет на процесс выделения хлора. На основании анализа изменения адсорбционной емкости электрода при разных содержаниях оксида и температуре, был предложен следующий механизм разряда  $O^{2-}$  и  $Cl^-$ . При относительно малых концентрациях  $CaO$  в расплаве (0,1–1,0 мол.%) оксидные и хлоридные ионы разряжаются преимущественно на «собственных»

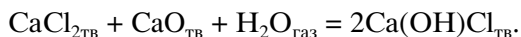
адсорбционных центрах и мало влияют друг на друга. Количество этих центров достаточно велико и разряд  $\text{Cl}^-$  протекает так же, как в чисто хлоридном расплаве. При более высоких концентрациях  $\text{CaO}$  и температуре прогрессирует заполнение адсорбционных мест разряжающимися ионами кислорода, в том числе мест, занятых хлором, что приводит к росту перенапряжения выделения хлора и изменению угла наклона тафелевского участка на поляризационных кривых.

На основании анализа вольтамперограмм анодного процесса [171, 316], наряду с гетерогенной лимитирующей стадией, сопровождающей перенос заряда, не исключаются и диффузионные затруднения, связанные с доставкой ионов  $\text{O}^{2-}$  к поверхности электрода. При этом следует учитывать, что встречная диффузия выделившегося на аноде  $\text{CO}_2$  приведет к образованию иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , разряд которого значительно затруднен по сравнению с ионом  $\text{O}^{2-}$ . Об этом свидетельствуют результаты изучения поляризации стеклоуглеродного электрода. Разряд ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  почти на 0,6 В положительнее такового  $\text{O}^{2-}$ , что естественно приводит к определенному перенапряжению на аноде при совместном выделении  $\text{CO}_2$  и хлора [314].

Как отмечено ранее (см. главу 3), при термическом обезвреживании хлорида кальция в конечном продукте всегда присутствуют  $\text{CaO}$  и гидроксид-хлорид –  $\text{Ca(OH)Cl}$ , освободиться от которого довольно сложно. В работе авторов [112] было установлено, что в результате взаимодействия воды с  $\text{CaCl}_2$  идет образование  $\text{Ca(OH)Cl}$  по реакции



а в присутствии  $\text{CaO}$  по реакции:

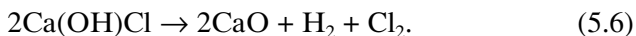


В электролите в присутствии  $\text{CaO}$   $\text{Ca(OH)Cl}$  образуется по реакции (5.4) в связи с тем, что растворимость  $\text{Ca(OH)Cl}$ , как отмечают авторы, выше в расплаве с  $\text{CaO}$ . Содержание  $\text{Ca(OH)Cl}$  в электролите определяется в соответствии с равновесием



составом электролита и температурой. Так, в расплаве с 32 мол.%  $\text{KCl}$  авторами [112] было обнаружено 9,4; 6,5 и 4,7 мас.%  $\text{Ca(OH)Cl}$  при 873, 923 и 973 К соответственно.

Из термодинамических данных авторы вычислили напряжение разложения  $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ , равное 2,47 В, согласно реакции



Если исходить из этих результатов, то при электролизе в первую очередь должно идти разложение  $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ .

В литературе нет сведений о диссоциации  $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$  в электролите. Можно предположить, что он диссоциирует на ионы  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  и  $\text{Cl}^-$ ; возможно, процесс протекает и дальше по схеме  $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + (\text{OH})^- + \text{Cl}^-$ . Вторая схема кажется предпочтительнее, но в любом случае при электролизе на аноде идет окисление  $\text{O}^{2-}$  из  $(\text{OH})^-$  с появлением  $\text{CO}_2$  по реакции



Часть образующейся воды будет снова вступать в реакцию образования  $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ , присутствие которого в электролите приведет к протеканию на аноде процессов, рассмотренных ранее при обсуждении поведения  $\text{CaO}$ . Кроме того, реакция (5.2) приведет к снижению выхода по току.

Процессы, связанные с присутствием в электролите оксида и гидроксидов кальция, не позволили авторам [310, 317, 318] получить кальций и медно-кальциевый сплав из хлоридно-оксидных расплавов. Возможность использования  $\text{CaO}$  вместо  $\text{CaCl}_2$  просматривается только при разделении электродных пространств диафрагмой или применении оксидных анодов, на которых выделяется кислород.

Азот является нежелательной примесью в кальции, особенно когда он используется в качестве восстановителя при получении урана, тория, циркония и других металлов, обладающих высоким сродством к азоту [3]. Источник азота при электролизе – воздух. В электролизной ванне в результате восстановления азота растворенным в электролите металлом согласно реакции  $\text{N}_2 + 3\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2$  образуется нитрид, загрязняющий катодный продукт. Возможен в принципе и второй путь восстановления азота – его ионизация на катоде по реакции  $\text{N}_2 + 6e \rightarrow 2\text{N}^{3-}$  [319, 320]. Такой процесс достаточно хорошо изучен при восстановлении галогенов ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ), и при определенных условиях его скорость может быть довольно значительной [126]. Однако авторы работ [321, 322] на основании исследований растворимости азота в хлоридных расплавах и определения коэффициентов диффузии

Таблица 5.1

**Растворимость нитрида кальция и величины условных констант равновесия реакции (5.8) при разных температурах**

Расплав	$T, K$	Растворимость $Ca_3N_2$ , мол. доля	$K^*$
$CaCl_2-KCl$ (17 мол. %)	1073	0,011	$6,9 \cdot 10^{-4}$
$CaCl_2$	1073	0,033	$4,7 \cdot 10^{-3}$
$CaCl_2$	1123	0,043	$8,1 \cdot 10^{-2}$
$CaCl_2$	1173	0,053	$1,3 \cdot 10^{-2}$

пришли к выводу, что при температурах 1073–1190 К предельный ток ионизации не превышает 2 мА/см<sup>2</sup>. Следовательно, ионизация азота не играет заметную роль в образовании нитрида.

Рассмотрим кратко некоторые свойства нитрида кальция, растворенного в расплавах  $CaCl_2$  и  $CaCl_2-KCl$  (17 мас. %). Нитрид кальция, как и других щелочно-земельных металлов, устойчив при высоких температурах. Его растворимость, как следует из табл. 5.1, заметно меняется с увеличением доли  $KCl$  в расплаве  $CaCl_2$  и с температурой [323]. Наиболее вероятно, что растворение  $Ca_3N_2$  в указанных расплавах протекает в основном по реакции



Существование в расплаве  $Ca_3N_2$  и  $Ca_2NCl_2$  было обнаружено рентгенофазовым анализом, а величины константы равновесия реакции (5.8) приведены в табл. 5.1.

В работах [19, 324] приводятся значения свободной энергии образования  $Ca_3N_2$  ( $\Delta_f G_{Ca_3N_2}$ ) в расплавах  $CaCl_2$  и  $CaCl_2-(17 \text{ мол. \%})KCl$ , полученные при измерении эдс электрохимических ячеек (296 и 286 кДж/моль соответственно).

Изучая анодную поляризацию в расплаве  $LiCl-Li_3N$ , авторы [325] наблюдали заметное перенапряжение реакции окисления азота  $N^{3-} \rightarrow 1/2N_2 + 3e$  при высоких плотностях тока, связанное, по мнению авторов, с растворением вольфрамового анода. При низких плотностях тока получена линейная зависимость потенциала анода от плотности тока. Авторы пришли к выводу, что процесс окисления азота контролируется диффузией.

На рис. 5.2 представлены результаты измерений поляризации железного анода в расплаве  $CaCl_2-Ca_3N_2$ . Начальные участки кривых, отвечающие за окисление нитридных ионов, линейны, и после достижения предельных токов потенциал смещается



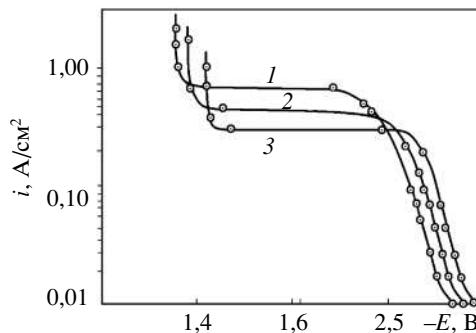


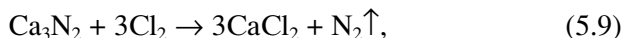
Рис. 5.2. Анодная поляризация стального электрода в расплаве  $\text{CaCl}_2$ –(1,96 мол.%) $\text{Ca}_3\text{N}$  при  $T$ , К [19]:

1 – 1182, 2 – 1123, 3 – 1073

в положительную сторону до начала растворения железного электрода. Из результатов кулонометрического титрования растворов  $\text{CaCl}_2$ – $\text{Ca}_3\text{N}_2$

было найдено, что количество электронов  $n$ , участвующих в анодном процессе, равно  $3,0 \pm 0,3$ . Следовательно, анодное окисление азота протекает согласно указанной реакции. Хронопотенциометрические исследования позволили оценить величины коэффициента диффузии нитрид-ионов, который оказался равным  $(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , а также подтвердили предположение о диффузионном контроле окисления нитрид-ионов.

Вероятно, что окисление нитрида кальция при электролизе будет протекать в результате его взаимодействия с хлором:



поэтому трудно ожидать заметного накопления нитрида в электролите.

Исследование катодного процесса в расплаве  $\text{CaCl}_2$ – $\text{Ca}_3\text{N}_2$  показало [320], что нитрид-ион не участвует в электродном процессе, так как ион  $\text{N}^{3-}$  является предельно восстановленной формой азота, аналогично ионам  $\text{Cl}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ .

На рис. 5.3 представлены поляризационные

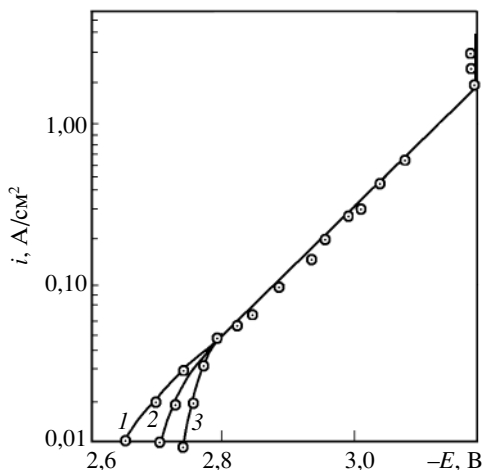


Рис. 5.3. Катодная поляризация стального электрода в расплаве  $\text{CaCl}_2$  [19, 320] при температуре 1185 К, содержащем, мол. %:

1 – 1,10; 2 – 1,96; 3 – 3,05  $\text{Ca}_3\text{N}$

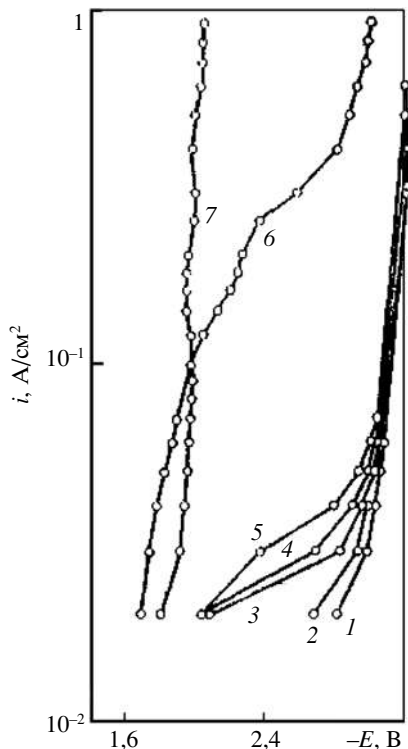
Рис. 5.4. Стационарные поляризационные кривые при 800 °С для катода из молибдена [157] в расплаве  $\text{CaCl}_2$  с добавками, мас. %:

1 – 0; 2 – 4CaO; 3 – 5CaF<sub>2</sub>; 4 – 12CaF<sub>2</sub>; 5 – 1,5 CaClO<sub>4</sub>; 6 – 0,7KOH; 7 – 0,7K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

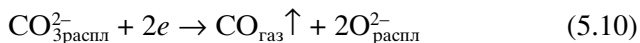
зависимости железного катода в расплаве  $\text{CaCl}_2$  разной концентрацией  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (1,1–3,0 мол. %). Начальные участки кривых, до плотности тока  $\approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ , обусловлены неконтролируемыми примесями. Затем линейный участок меняется согласно уравнению  $i_k = a + bT$  с наклоном, равным  $2,3RT/F$ . Причем изменение концентрации  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  не влияет на положение поляризационной кривой. При достижении плотности тока около  $1,1 \text{ А/см}^2$  начинает выделяться кальций. Следовательно, можно считать, что при плотностях тока, соответствующих линейному тафелевскому участку, идет перезаряд кальция  $\text{Ca}^{2+} + e \rightarrow \text{Ca}^+$ , а затем, при достижении предельного тока перезаряда, начинает выделяться металлический кальций.

Основным процессом загрязнения кальция азотом следует считать реакцию образования  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  в результате взаимодействия азота с кальцием (или его раствором в  $\text{CaCl}_2$ )  $3\text{Ca} + \text{N}_2 = \text{Ca}_3\text{N}_2$  с последующим растворением его в катодном продукте.

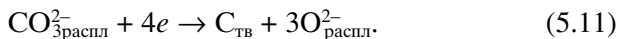
В работе [157] был затронут вопрос о воздействии наиболее часто встречающихся примесей на катодный процесс при электролизе  $\text{CaCl}_2$ . На рис. 5.4 представлены поляризационные кривые, снятые в расплаве  $\text{CaCl}_2$  при 800 °С с добавками CaO, CaOCl<sub>4</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и CaF<sub>2</sub>. Наиболее существенное влияние оказывают гидроксид и карбонат калия. При добавлении в электролит KOH на катоде должен выделяться водород:  $(\text{OH})^- + e \rightarrow \text{O}^{2-} + 1/2\text{H}_2$ , который затем может образовывать гидрид кальция.



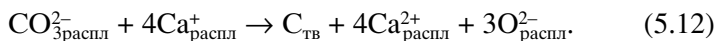
Ион  $\text{CO}_3^{2-}$  в расплаве в результате диссоциации  $\text{K}_2\text{CO}_3$  может влиять на характер поляризации катода в связи с тем, что ион  $\text{CO}_3^{2-}$  может восстанавливаться на катоде по реакциям [326, 327]:



или



Но в реальном процессе электролиза в связи с тем, что вблизи катода присутствуют ионы  $\text{Ca}^+$ , процессы эти вряд ли могут состояться. Скорее всего, пройдет реакция (вторичный процесс у катода):



## **5.2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ КАЛЬЦИЯ АНОДНЫМ РАСТВОРЕНИЕМ МЕДНО-КАЛЬЦИЕВОГО СПЛАВА**

Наиболее слабым звеном в существующей технологии получения кальция с использованием медно-кальциевого сплава является дистилляция, проводимая в аппаратах периодического действия. Попытки создать непрерывный процесс вакуумной отгонки кальция из сплава не увенчались успехом.

Представляет определенный интерес вариант извлечения кальция из сплава электролизом. В этом направлении проведены исследования электродных процессов, результаты которых позволили бы оценить возможность создать процесс, позволяющий получить металл необходимого качества с приемлемыми для практики параметрами электролиза.

Высокая химическая активность систем  $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaCu}-\text{CaCl}_2$ , высокие токи обмена на электродах из кальция и его сплавов с медью не позволили использовать традиционные методы исследования электродных процессов, так как все известные керамические материалы восстанавливаются кальцием и непригодны для изготовления ячеек.

Предварительные опыты по получению кальция из его сплавов с медью показали, что в жидком катодном металле в результате воздействия на него электромагнитных сил, возникающих при прохождении тока, образуются кольцеобразные движущиеся потоки. Следовательно, устойчивость формы жидкого катода

зависит от его размеров (площади) и величины тока. При токе электролиза выше 20–30 А можно было достаточно надежно удерживать «линзу» жидкого кальция диаметром до 30 мм. Этим эффектом и воспользовались авторы при разработке методики для изучения электродных процессов.

Опыты по определению анодного и катодного выхода по току проводили в электролизере, принципиальная схема которого представлена на рис. 5.5. Ванна объемом более 2 л и катод были изготовлены из малоуглеродистой стали, с которой кальций и его сплав с медью не взаимодействуют. Электролит предварительно обезвоживали. Содержание оксида в  $\text{CaCl}_2$  не превышало 0,2 мас.%, количество загружаемого электролита составляло 800–1000 г.

Предварительно очищенный с поверхности от оксидов сплав загружали через шлюз, при этом его масса рассчитывалась таким образом, чтобы при каждом определении выхода по току концентрация кальция в нем изменялась не более чем на 2–3 мас.% и не оказывала заметного влияния на результаты опытов.

По ходу эксперимента отбирали на анализ пробы электролита, сплава и металла, используя шлюзовую камеру. Величина тока в опытах была от 20 до 80 А в зависимости от заданной плотности тока.

Электролиз проводили следующим образом: после установления заданной температуры электролит выдерживали в течение 2–3 ч в контакте с загруженным сплавом для достижения равновесия. Затем в расплав опускали катод на глубину 3–5 мм и включали ток; через смотровое окно можно было наблюдать за выделением металлического кальция, который формировался вокруг катода. После прохождения заданного количества электричества полученный кальций замораживали, для чего через полый катод продували азот, затем его извлекали через шлюз. На рис. 5.6 схематически показан один из осадков кальция, извлеченного из электролизера.

Все опыты проводились в атмосфере гелия и аргона.

Опыты по определению анодного и катодного выходов по току проводили без разделения электродных пространств, что приводило к взаимному влиянию электродных процессов, особенно при низких плотностях тока.

Анодное растворение медно-кальциевого сплава может сопровождаться рядом реакций, определяющих выход кальция по току:



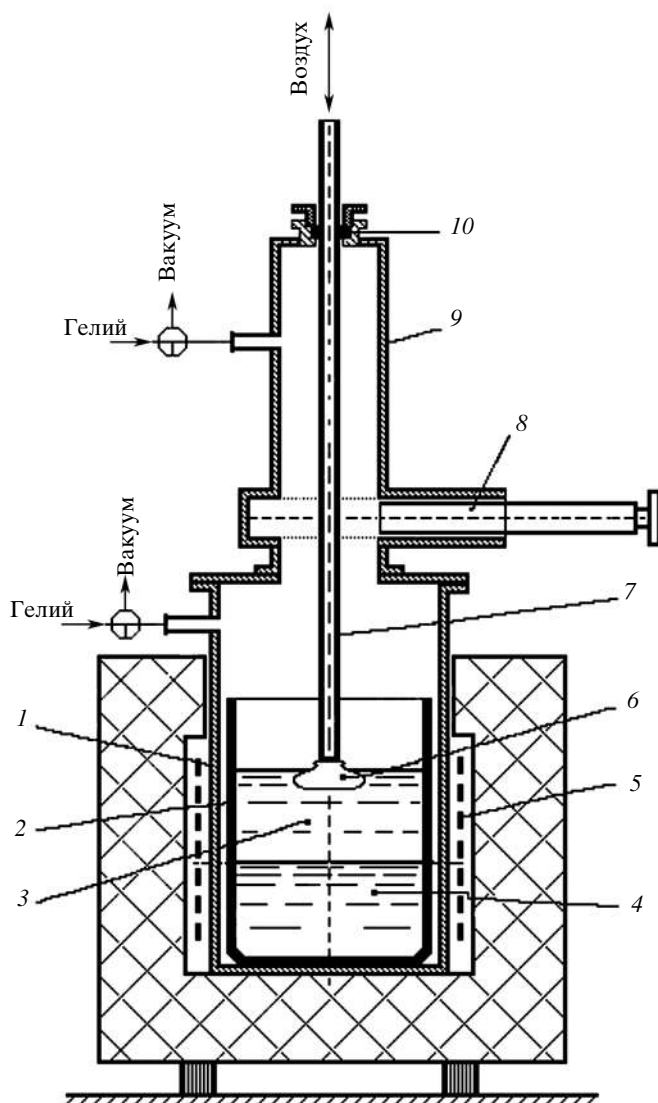
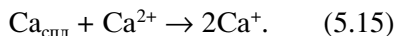


Рис. 5.5. Электролизер:

1 – корпус, 2 – ванна, 3 – электролит, 4 – медно-кальциевый сплав, 5 – нагреватель, 6 – жидкий кальций, 7 – катод, 8 – шибер, 9 – шлюзовая камера, 10 – сальник

Рис. 5.6. Извлеченный осадок кальция

Кроме того, может протекать побочная реакция



При высоких плотностях тока и низкой концентрации кальция в сплаве нельзя полностью исключить ионизацию меди:



Доля реакции (5.16) из-за большой разницы стандартных потенциалов Cu и Ca, будет незначительна, но поскольку медь – нежелательная примесь в конечном продукте – кальции, то роль ее нельзя не учитывать.

При изучении анодной поляризации медно-кальциевого сплава авторы [158] пришли к выводу, что плотности тока перезарядки (5.15) могут достигать 0,5 А/см<sup>2</sup>.

Опыты при низких анодных плотностях тока показали, что анодный выход по току при ионизации сплава, содержащего 45 мас.% Ca в расчете на двухэлектронный процесс, колебался от 112 до 135% (анодная плотность тока составляла 0,3 А/см<sup>2</sup>, а  $t = 855^\circ\text{C}$ ), что свидетельствует о большой доле реакции (5.15), способствующей образованию ионов  $\text{Ca}^+$ . Причем наблюдался большой разброс результатов. В связи с этим дальнейшие исследования были ограничены интервалом плотностей тока 1–2 А/см<sup>2</sup>, когда можно было получить воспроизводимые результаты. При анодной плотности тока выше 2 А/см<sup>2</sup> в катодном осадке появилась медь, концентрация которой превышала величину  $7 \cdot 10^{-3}$  мас.%. На рис. 5.7 представлены результаты определения анодного выхода кальция по току при различном его содержании в сплаве.

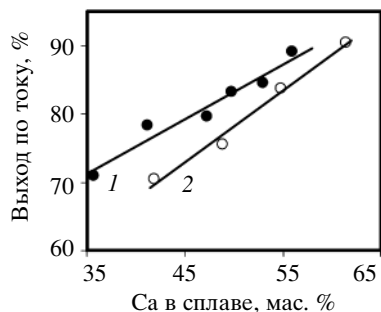
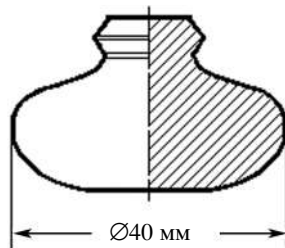


Рис. 5.7. Зависимость анодного выхода кальция по току от его содержания в сплаве и плотностях тока 1 (I) и 2 А/см<sup>2</sup> (II) ( $t = 860^\circ\text{C}$ )



Максимальная концентрация (62–65 мас.% Ca) определялась плотностью сплава, достаточной, чтобы он не всплывал при электролизе; минимальная (30–35 мас.% Ca) – температурой ликвидуса, позволяющей поддерживать сплав в жидком состоянии. Медно-кальциевые сплавы с таким же интервалом концентраций используются в промышленных ваннах.

Значительное изменение выхода кальция по току от его содержания в сплаве и относительно малое влияние плотности тока, особенно при ионизации сплавов с высоким содержанием кальция, хорошо согласуются с результатами определения его активности в сплаве [73, 74].

Следует заметить, что установленные величины при изменении габаритов электролизера и его токовой нагрузки будут меняться, но благодаря лучшим гидродинамическим характеристикам должны наблюдаться увеличение выхода по току и снижение допустимой концентрации сплава по кальцию. Общая закономерность должна соблюдаться.

Плотность тока и температура электролиза должны оказывать существенное влияние на выход кальция по току. Это следует из результатов исследований взаимодействия кальция и его сплава с расплавленным хлоридом кальция.

Осаждение металла будет сопровождаться следующими реакциями:

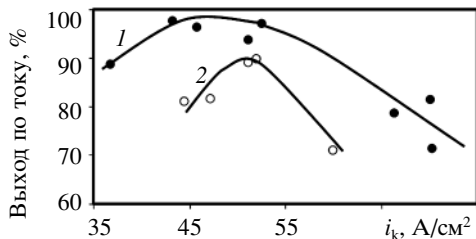


При установившемся процессе они должны протекать одновременно. Доля каждой из них будет определяться плотностью поляризующего тока. С ее повышением вклад вторичного процесса (5.20) будет уменьшаться, а при возрастании температуры – увеличиваться.

Ионы  $\text{Ca}^+$ , образующиеся при перезарядке (5.20) и взаимодействии кальция с расплавом благодаря диффузии и конвекции, будут переноситься на анод и окисляться на нем до  $\text{Ca}^{2+}$ , что приведет к снижению выхода по току и на аноде, и на катоде. Причем чем больше разность в потенциалах между электродами и

Рис. 5.8. Зависимость выхода кальция по току от катодной плотности тока и содержание кальция в медно-кальциевом сплаве, мас.% Са:

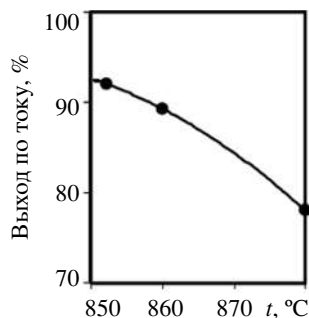
1 – 6–58; 2 – 42–35 ( $t = 860^\circ\text{C}$ )



выше температура, тем больше взаимное влияние. В отличие от анода, площадь которого была фиксирована, катод в процессе электролиза разрастался, и ограничить его фактическую площадь мы не могли. Поэтому все величины катодной плотности тока приведены из расчета на габаритную площадь поверхности катода, погруженного в электролит. Количество затраченного электричества при осаждении кальция и размеры осадка (что мы наблюдали через смотровое окно) были постоянными. Ясно, что полученные результаты в какой-то мере относительные, но общая тенденция, на наш взгляд, сохраняется.

Из рис. 5.8 следует, что наблюдается максимум катодного выхода по току в районе  $4\text{--}6\text{ А/см}^2$ . Как и можно было ожидать, возрастание выхода по току связано с относительным уменьшением доли реакции (5.20). Снижение выхода по току при высоких плотностях объясняется перегревом электролита в прикатодном слое, вызывающим увеличение как растворимости кальция, так и конвективных потоков, интенсивно переносящих ионы  $\text{Ca}^+$  к аноду, где они и окисляются. Аналогичный эффект наблюдается при изучении температурной зависимости выхода по току (рис. 5.9).

Исследования показали, что анодная плотность тока оказывает определенное влияние на катодный выход кальция. На рис.



5.10 представлены результаты определения величины катодного выхода по току при электролизе с анодом, содержащем 58 мас.% Са. Катодная плотность тока была  $5\text{ А/см}^2$ . Повышение анодной плотности с 1 до  $2\text{ А/см}^2$  приводит к снижению выхода кальция по

Рис. 5.9. Зависимость выхода кальция по току от температуры при плотности тока  $6\text{ А/см}^2$  и содержании Са в сплаве 56 мас.%



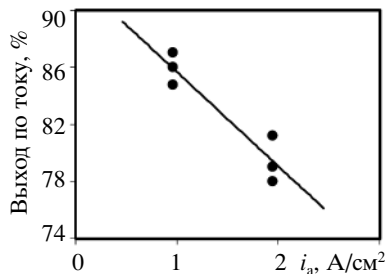


Рис. 5.10. Зависимость катодного выхода по току от анодной плотности тока. Содержание Ca в сплаве 58 мас.%,  $t = 860^\circ\text{C}$ ,  $i_k = 5 \text{ A/cm}^2$

току почти на 10%, что обусловлено увеличением доли тока перезаряда. Аналогичные результаты получены и со сплавами, содержащими до 40 мас.% Ca.

Довольно заметное снижение выхода кальция по току наблюдается в расплаве, содержащем CaO (рис. 5.11). Это можно было прогнозировать, основываясь на результатах по взаимодействию Ca с расплавом  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ . Увеличение доли  $\text{Ca}^+$  должно неизбежно привести к побочным реакциям, влияющим на катодный процесс, что и отмечается при электролизе.

Выбор параметров электродных процессов будет определять и содержание примесей, в первую очередь меди. Несмотря на значительную разницу электродных потенциалов Ca и Cu, не исключалась вероятность загрязнения кальция медью, особенно при высоких плотностях и низком содержании Ca в сплаве.

В табл. 5.2 приведены результаты опытов, показывающих зависимость содержания меди в кальции от анодной плотности тока и состава сплава. Наблюдается определенная зависимость содержания меди в кальции от условий опытов. Выпускаемый промышленный кальций не должен содержать меди более  $7 \cdot 10^{-3}$  мас.%. В условиях наших экспериментов такое качество металла можно достичь только при условии использования богатых сплавов по кальцию и плотности тока не выше  $2 \text{ A/cm}^2$ .

Приведенные результаты по примеси меди получены в условиях хорошего термостатирования ванны, практически исключая перемешивание сплава. То же можно сказать и о незначительном влиянии электромагнитного поля, перемешивающего сплав, при токовой нагрузке, не превышающей 80 А. Можно ожидать, что в электролизерах большего масштаба, где не-

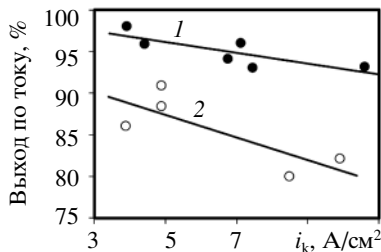


Рис. 5.11. Зависимость выхода кальция по току от катодной плотности тока при  $860^\circ\text{C}$  в электролитах:

1 – без CaO; 2 – с добавкой 3 мас.% CaO

Таблица 5.2

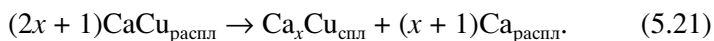
**Зависимость содержания меди в катодном кальции от анодной плотности тока и содержания кальция в анодном сплаве Cu–Ca**

$i_a, \text{A/cm}^2$	Концентрация, мас. %		$i_a, \text{A/cm}^2$	Концентрация, мас. %	
	Ca в сплаве	Cu в Ca		Ca в сплаве	Cu в Ca
1	60	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2	60	$5,7 \cdot 10^{-3}$
	55	$6,2 \cdot 10^{-3}$		55	$6,5 \cdot 10^{-3}$
	49	$9,3 \cdot 10^{-3}$		54	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	42	$1,5 \cdot 10^{-2}$		48	$1,1 \cdot 10^{-2}$
				42	$1,2 \cdot 10^{-2}$

Примечание.  $i_k = 5 \text{ A/cm}^2$  и  $t = 855^\circ \text{C}$ .

изотермичность ванны и магнитные поля будут играть значительную роль, предельно допустимые величины плотности тока могут быть значительно выше даже при более низком содержании кальция в сплаве.

В настоящей работе мы не ставили задачу изучить механизм переноса меди из анодного сплава на катод. Но имеющиеся сведения по исследованию аналогичных систем позволяют с определенной уверенностью предположить, что медь на катод попадает в результате переноса богатого по кальцию сплава, который конвекцией доставляется к осаждаемому металлу и загрязняет его. Образование такого сплава может протекать по схеме



Реакция предусматривает одновременную ионизацию и бестоковый перенос кальция с формированием сплава.

На содержании меди в кальции как нежелательной примеси могут сказываться и другие причины. Одной из них является использование при электролизе сплава, содержащего на поверхности продукты его окисления. Рентгеновский анализ поверхностного слоя показал наличие на его поверхности двойных оксидов кальция и меди  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  и  $\text{CaCuO}_2$ .

В табл. 5.3 приведены результаты опытов с предварительно очищенным с поверхности сплавом и окисленным. Даже при том, что в опытах с окисленным сплавом анодная плотность тока была значительно ниже, чем при электролизе с очищенным, в металле всегда обнаруживали повышенное содержание меди. Можно предположить, что одновременно идут

Таблица 5.3

**Зависимость содержания меди в кальции при электролизе чистого сплава Cu–Ca и окисленного ( $t = 860\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

$I$ , А	$i_{\text{к}}$ , А/см <sup>2</sup>	$i_{\text{а}}$ , А/см <sup>2</sup>	Выход кальция по току, %	Са в сплаве	Сu в расплаве	Сu в кальции
				мас. %		
Чистый медно-кальцевый сплав						
40	5,6	1,0	90	51	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$
40	8,2	1,0	85	60	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
80	12,0	2,1	78	60	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Окисленный медно-кальцевый сплав						
30	4,0	0,3	89	60	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
30	8,0	0,3	90	55	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
50	8,0	0,5	88	50	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

диссоциация оксида меди и бестоковое образование сплава по приведенной схеме.

Полученные результаты показывают, что электрохимическое получение кальция из его сплава принципиально возможно. Перспективным может быть и вариант применения сплава в качестве биполярного электрода.

### 5.3. ГАРНИССАЖНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗЕР

Электрическое разделение катодного и анодного пространства возможно при помощи гарниссажа, формирующегося из электролита. Иные материалы не подходят для этой цели по причине высокой химической активности кальция и электролита, содержащего растворенный металл [73, 74].

Электролизер такой конструкции (рис. 5.12) на 1,5 кА разработан и создан в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Металлосборник, одновременно выполняющий роль катода, и ванна с анодным сплавом электрически разделены асбестовой прокладкой, зажатой между охлаждаемыми фланцами. В качестве теплоносителя в системе охлаждения фланцев используется сплав Ga–Sn–In, циркулирующий по контуру при помощи МГД-насоса. Такой теплоноситель был выбран для обеспечения безопасности работы и обслужи-

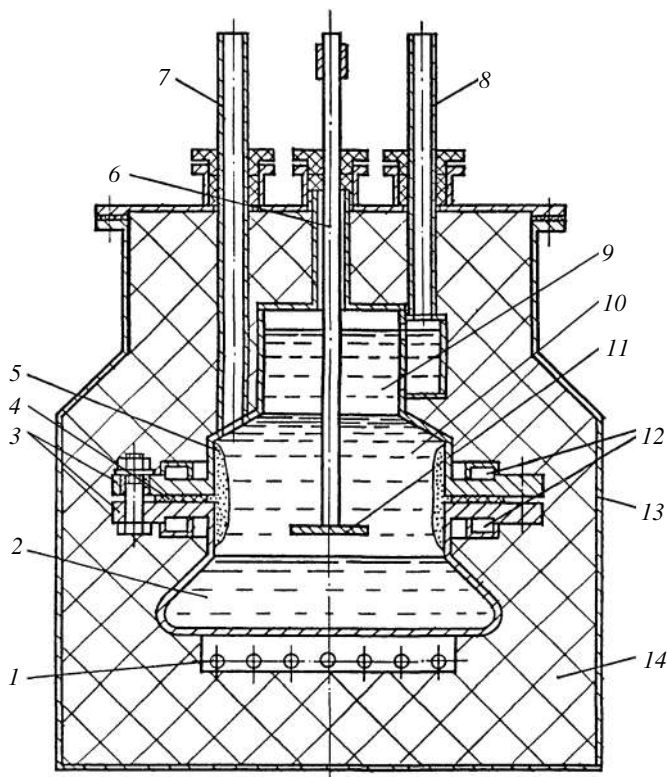


Рис. 5.12. Гарнисажный электролизер:

1 – нагреватель, 2 – анодный сплав, 3 – фланец, 4 – асбестовая прокладка, 5 – гарнисаж из соли, 6 – токоподвод, 7 – труба для загрузки анодного сплава, 8 – труба для извлечения кальция, 9 – катодный кальций, 10 – электролит, 11 – катод, 12 – канал для отвода тепла, 13 – кожух, 14 – теплоизоляция

вания электролизера. Нагретый сплав охлаждается водой в теплообменнике.

Гарнисаж формируется при запуске электролизера в месте фланцевого соединения и служит электрическим изолятором. Исследования свойств гарнисажа из  $\text{CaCl}_2$ , в первую очередь его теплопроводности, электропроводности и зависимости его толщины от температуры стенки электролизера и температуры электролита, указывают на то, что он вполне подходит для изложенной цели [328].

Одно из основных свойств, определяющих возможность применения соли в качестве гарнисажа, – это температура плавления

ния. Она должна быть выше таковой кальция, иначе металл будет проникать в гарниссаж, что приведет к возникновению коротких замыканий между анодом и катодом.

Электролиз проводили в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  с температурой плавления выше  $855^\circ\text{C}$ . Рабочая температура процесса составляла  $860\ldots 880^\circ\text{C}$ .

Подготовка электролита включала предварительную сушку солей в отдельной реторте под вакуумом  $10^{-2}$  мм рт.ст. с постепенным повышением температуры в течение суток до  $650^\circ\text{C}$ , затем соли плавил в аргоне и перемещали в электролизер, нагретый до  $600\ldots 700^\circ\text{C}$  и заполненный аргоном. Перед этим в электролизер при помощи специального плавителя загружали анодный сплав с содержанием 60–62 мас.% Ca, с поверхности которого предварительно счищали оксидную пленку. Количество анодного сплава и электролита подобрано таким образом, чтобы уровень электролита был выше места соединения фланцев на 15–20 см.

После достижения необходимой температуры был начат электролиз при 0,7–0,8 кА. По мере накопления металл из коллектора может удаляться в изложницы. В результате работы электролизера показано, что такая конструкция может быть использована для производства кальция.

Однако при разработке опытного промышленного электролизера возникает ряд организационных вопросов относительно его обслуживания и применения в качестве теплоносителя сплава Ga–Sn–In. Согласно расчетам, использование сплава приведет к значительному увеличению стоимости готовой продукции (кальция), однако замена его водой или другим теплоносителем невозможна либо по причине низких теплофизических свойств, либо по условиям техники безопасности.

Результаты работы электролизера с гарниссажем были использованы для технико-экономической оценки процесса извлечения кальция из сплава и показали экономическую эффективность замены вакуумной дистилляции сплава электролизом.

#### **5.4. ЭЛЕКТРОЛИЗЕР С УСТРОЙСТВОМ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАЛЬЦИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ**

Предварительные исследования показали, что выделяющийся жидкий кальций собирается возле катода, образуя вокруг него кольцо. При толщине катодного стержня 30 мм и токе 0,5–0,6 кА его диаметр достигает 60–65 мм. При этом металл актив-

Рис. 5.13. Схема движения кальция возле катода:

*а* – вид сбоку, *б* – сверху; 1 – катод, 2 – жидкий кальций, 3 – электролит

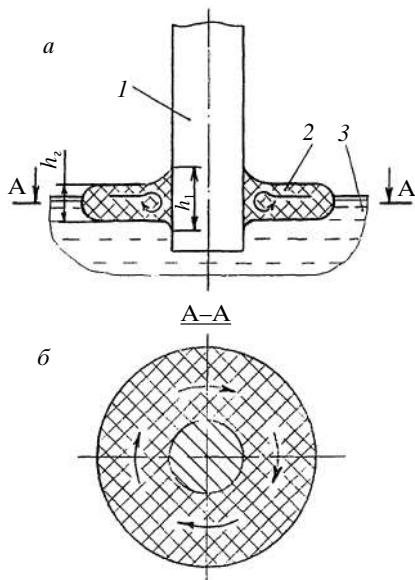
но вращается вокруг катода по часовой стрелке и радиально в осадке (рис. 5.13), как это происходит при магнитогидродинамическом вращении, в частности при движении электропроводящей жидкости в магнитном поле, которое подчиняется математическим моделям, ранее использованном для описания движения других жидкостей [329].

С ростом катодной «лужи» определенная часть металла под действием центробежной силы может отрываться от осадка и окисляться на аноде. Иногда такая нестабильность приводит к изменению направления движения кальция. При последующей разработке электролизеров подобное поведение жидкого кальция в магнитном поле нами было учтено.

Толщина накапливаемого металла была недостаточной для организации его непрерывного извлечения в жидком состоянии. Использование устройств для уменьшения скорости движения и увеличения количества металла, скапливаемого около катода, не приводило к возрастанию его толщины. На рис. 5.14 представлены максимальные размеры катодной «лужи» кальция при токе 0,5–0,6 кА.

Поэтому необходимо найти способ и конструкторские решения, позволяющие непрерывно извлекать кальций без прерывания электролиза. Протестировано несколько конструкций электролизеров, в которых эта задача решается наиболее оптимально. В том числе разработана конструкция без принудительного охлаждения, приводящего к образованию гарниссажа.

Разработка электролизера без принудительного охлаждения его деталей проводилась в нескольких направлениях. Одна из конструкций – электролизер для непрерывного извлечения кальция в твердом состоянии по принципу катода касания [1].



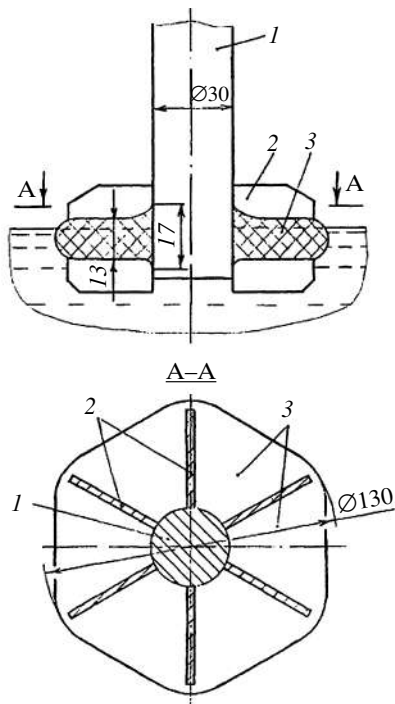


Рис. 5.14. Катодный осадок с ограничивающими пластинами:  
1 – катод, 2 – ограничивающая пластина, 3 – жидкий кальций

Схема электролизера на силу тока 0,5–1,5 кА для непрерывного извлечения кальция в твердом состоянии представлена на рис. 5.15. В качестве катода использовалось кольцо с вертикальными пластинами, расположенными на определенном расстоянии. При наличии таких пластин интенсивность движения металла снижается, что позволяет накапливать больше металла у катода. Для извлечения металла служит полый стержень, охлаждаемый воздухом.

В начале электролиза возле каждой пластины образуются «лужи», постепенно объединяющиеся в одну; затем в эту

«лужу» погружается полый стержень из железа или нержавеющей стали, на который намораживается кальций. В стационарных условиях скорость намораживания равна скорости его извлечения.

Размеры приемной камеры позволяют извлекать стержни из кальция длиной 400–500 мм и диаметром не более 60 мм. По мере необходимости можно произвести замену приемной камеры, не прекращая электролиз, и это самое важное преимущество подобного катодного устройства.

Для достижения стабильности электролиза и оптимального диаметра стержней необходимы разработка программного обеспечения и специальное оборудование для автоматического контроля процесса.

Поскольку электролизер может работать без перерыва длительное время в стационарных условиях, поверхность катода и катодная плотность тока в процессе электролиза меняется незначительно. Именно поэтому в данном случае были получены

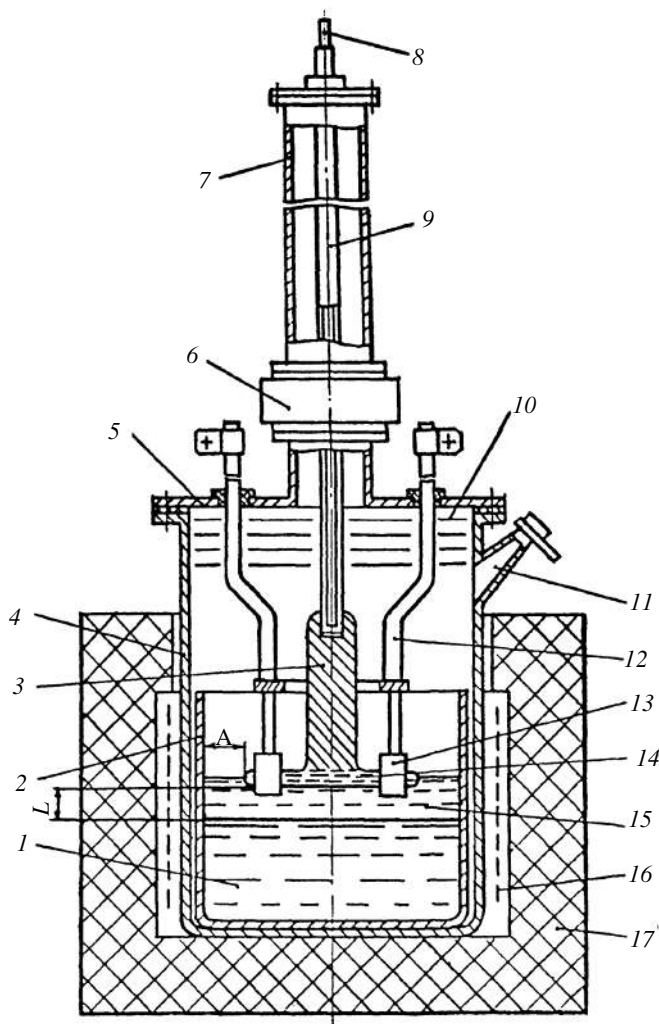


Рис. 5.15. Электролизер:

1 – сплав Cu–Ca, 2 – ванна, 3 – стержень Ca, 4 – кожух, 5 – крышка, 6 – шлюз, 7 – герметичная камера, 8 – труба для подачи воздуха, 9 – металлический чехол, 10 – экран, 11 – смотровое окно, 12 – токоподводы, 13 – катодная пластина, 14 – «лужа» кальция, 15 – электролит, 16 – нагреватель, 17 – теплоизоляция



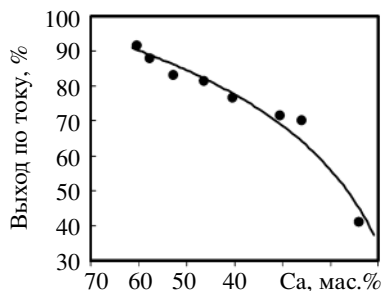


Рис. 5.16. Зависимость катодного выхода по току от содержания Са в анодном сплаве Cu–Са.

$$i_k = 4 \text{ A/cm}^2, i_a = 1 \text{ A/cm}^2, t = 880 \text{ }^\circ\text{C}$$

более воспроизводимые результаты в сравнении с теми, где плотность тока со временем менялась. Экспериментальные зависимости катодного выхода по току от содержания меди в исходном сплаве представлены на рис. 5.16. Видно, что довольно высокий выход по току наблюдается даже в случае сплава, обедненного по Са до 30 мас.%.

В случае отключения тока электролиза на некоторое время было отмечено повышение содержания меди в катодном кальции [52]. Возможно, это связано с процессами бестокового массопереноса и электронной составляющей, обусловленной растворимостью кальция. Такую систему можно сравнить с короткозамкнутым гальваническим элементом. После выдержки без тока в течение 20–30 мин концентрация меди в катодном кальции превышала  $7 \cdot 10^{-3}$  мас.%.

В табл. 5.4 приведены результаты анализов содержания меди в кальции. Пробы металла отбирались из разных частей катодного стержня, расположенных на расстоянии 150–200 мм друг от друга, сверлением до середины стержня. Несмотря на то что анодный сплав по окончании эксперимента был обеднен по Са до 36 мас.%, концентрация меди в катодном металле была достаточно низкой.

Во всех экспериментах при электролизе наблюдалось снижение содержания Cu в катодном осадке, и лишь при обеднении анодного сплава по Са ниже 25 мас.% оно начинало резко возрастать. Концентрация Fe в осадке во всех случаях была незначительной, и его появление, по-видимому, обусловлено коррозией оборудования. В исходном сплаве также присутствует Fe, однако пред-

Таблица 5.4

**Содержание примесей Cu и Fe в металле на катодном стержне в зависимости от времени электролиза**

Время отбора пробы	Содержание примесей, $\times 10^{-3}$ мас.%	
	Cu	Fe
Начало	42,0	3,3
Середина	3,4	3,4
Конец	2,6	2,5

Примечание.  $i_k = 6 \text{ A/cm}^2$ ,  $t = 880 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 600 \text{ A}$ , 51 мас.% Са в анодном сплаве.

ставить механизм его переноса в катодный металл трудно.

Ранее нами установлено, что при использовании сплава, на поверхности которого имеется оксидная пленка, содержание меди в катодном осадке резко повышается. Эти данные указывают на то, что основной причиной высокой концентрации меди в начале электролиза может быть наличие оксидов в загружаемом анодном сплаве. В ходе электролиза электролит очищается от меди и ее содержание в катодном металле снижается до уровня допустимых пределов. Вероятно, при загрузке анодного сплава в жидком состоянии, без оксидных включений, проблема загрязнения кальция в начале электролиза не возникнет.

Из табл. 5.5 видно, что анодный сплав не должен обедняться по содержанию Са ниже 33–35 мас.%. Однако с увеличением мощности электролизера конвективные потоки и электромагнитное перемешивание анодного сплава будут усиливаться, а диффузионные затруднения снижаться, что создаст условия для увеличения анодной плотности тока и возможности более глубокого обеднения анодного. Такую зависимость можно более четко проследить, сравнивая данные, полученные на этом электролизере, с результатами испытаний электролизеров на 40–80 А.

Обслуживание разработанного электролизера с устройством для извлечения кальция в твердом виде безопасно, поэтому конструкция может быть рекомендована в качестве одной из версий опытного промышленного электролизера после некоторых соответствующих изменений его деталей.

Таблица 5.5

**Содержание примесей Cu и Fe в катодном металле в зависимости от содержания Са в анодном сплаве Cu–Са**

Содержание Са в сплаве, мас.%	Содержание примесей в катодном металле, $\times 10^{-3}$ мас.%		Анодная плотность тока, А/см <sup>2</sup>
	Cu	Fe	
52	2,6	3,4	1,1
45	2,8	3,7	
36	1,7	3,6	
16	12,0	1,2	
13	300,0	2,5	1,4
55	2,2	3,6	
42	1,4	3,3	
33	3,7	4,3	
24	95,0	4,3	

Примечание.  $i_k = 3,4$  А/см<sup>2</sup>,  $t = 880$  °С,  $I = 770$  А.

### 5.5. ЭЛЕКТРОЛИЗЕР С УСТРОЙСТВОМ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАЛЬЦИЯ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Одновременно с описанным электролизером был разработан электролизер для извлечения кальция в жидком состоянии. Решение этой задачи было связано с разработкой конструкции катодного устройства для извлечения металла из электролизера. На катоде должно скапливаться достаточное количество металла для того, чтобы его можно было удалить из электролизера любым из известных способов.

Проверен ряд выбранных конструкций катода в форме чаши, в которой извлекаемый металл накапливается и затем удаляется.

Можно решить эту задачу, используя катод-чашу, из которого накапливаемый кальций удаляется периодически или непрерывно. Было проверено несколько конструкций таких катодов: с отводом металла через дно, чаша, совмещенная с МГД-насосом, и др. Наилучшим оказался катод-чаша с отводом металла через верх, схема которого представлена на рис. 5.17.

Ранее было отмечено, что толщина слоя кальция, скапливающегося около катода, является недостаточной для прямой откачки металла из этого слоя. В случае, когда катодом служит чаша без пластин, ограничивающих вращение металла, этот слой не превышает 10 мм. Необходимо, чтобы кальций поднимался по стенке чаши, по крайней мере, на высоту 50–100 мм. Это реализуется благодаря двум эффектам. Обнаружено, что под местами соединения токоподводов с чашей за счет повышенной плотности тока наблюдается не только более интенсивное движение кальция, но также и более высокий (на 10–20 мм) уровень его подъема по стенке относительно других частей чаши. Для усиления этого эффекта возле токо-

подводов размещали железную сетку, свернутую в несколько слоев, которая хорошо смачивается кальцием. Многослойная сетка выполняла роль большого количества капилляров, по которым поднимался жидкий кальций, усиливая МГД-явления. Таким образом, за

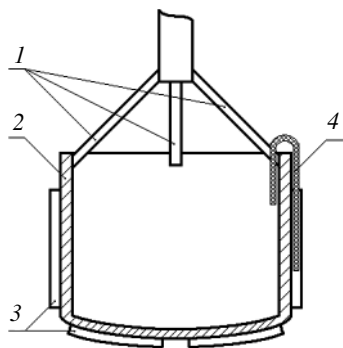


Рис. 5.17. Катод-чаша:

1 – токоподвод, 2 – катод-чаша, 3 – ребро, 4 – металлическая сетка

счет капиллярного эффекта и МГД-эффекта проблема была решена.

Помимо простоты и безопасности работы устройства его преимущество в сравнении с другими конструкциями заключается в исключении попадания электролита в катодный металл. Использование такого устройства характеризовалось стабильностью, что позволило сделать вывод о том, что определенные ранее нами оптимальные параметры ( $i_k$ ,  $i_a$ , и др.) действительны и для таких конструкций электролизера.

Данная конструкция оптимизирована до крупнолабораторного электролизера, а параметры процесса взяты за основу при разработке опытного электролизера на 12–15 кА.

### 5.6. ОПЫТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗЕР НА 12–15 кА

Конструкция электролизера на 12–15 кА представлена на рис. 5.18. Ванна и катод, контактирующие с анодным сплавом, электролитом и катодным металлом, были выполнены из малоуглеродистой стали, наиболее устойчивой к воздействию данных сред, как по нашим данным, так и по данным других авторов [330, 331]. Остальные детали электролизера были изготовлены из нержавеющей стали.

Для определения срока службы ванны из малоуглеродистой стали были проведены отдельные коррозионные тесты. Они показали, что сталь Ст3 при одновременном контакте со сплавом и электролитом при 850...900 °С корродирует со скоростью 0,5–0,7 мм/год. Подобные скорости коррозии стали Ст3 в сплаве Cu–Са получены в работе [332]. С понижением содержания углерода в стали скорость ее коррозии уменьшалась.

Характеристики железа и малоуглеродистых сталей при высоких температурах широко исследованы [333, 334]. Без каких-либо литературных данных о стабильности малоуглеродистой стали, но с учетом наших исследований можно сделать вывод, что в пределах 900 °С какие-либо дополнительные коррозионные измерения для ванны с предполагаемыми нагрузками не требуются.

Первый коммерческий запуск электролизера осуществлен с переменным током, что позволило нам удостовериться в надежности отдельных деталей электролизера а также произвести замеры его теплового баланса при полной загрузке сплавом и электролитом при рабочей температуре 800...900 °С. Результаты измерений теплового баланса совпали с таковыми предвари-

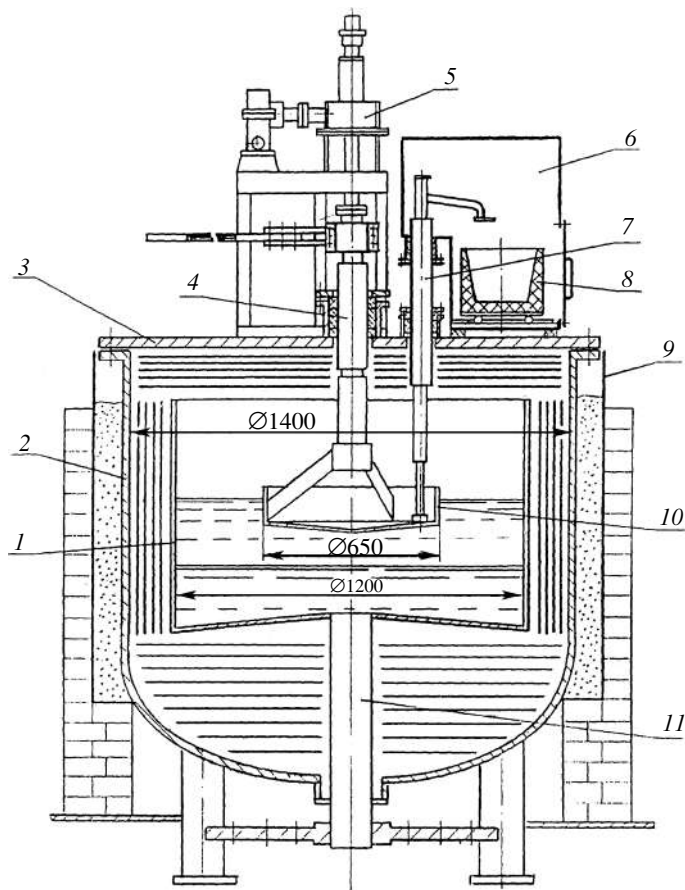


Рис. 5.18. Опытный электролизер:

1 – ванна, 2 – кожух электролизера, 3 – крышка, 4 – токоподвод к катоду,  
 5 – подъемник/держатель, 6 – приемник, 7 – канал отвода Ca, 8 – сборник Ca,  
 9 – защитная обечайка, 10 – катод-чаша, 11 – токоподвод к аноду

тельных расчетов и показали, что значительные изменения конструкции электролизера не требуются.

С заменой токоподводов электролиз был проведен при следующих параметрах:

Ток .....	9–10 кА
Напряжение .....	не больше 6 В
Катодная плотность тока .....	2–6 А/см <sup>2</sup>
Анодная плотность тока .....	1 А/см <sup>2</sup>
Рабочая температура .....	860...880 °С
Рабочее давление в аппарате .....	1·10 <sup>4</sup> Па
Движение катода .....	300 мм
Атмосфера .....	аргон
Степень извлечения Са из сплава .....	с 60–63 до 25–30 мас.% Са

В первых партиях кальция содержание меди было высоким, однако в ходе электролиза оно уменьшалось, как было отмечено ранее.

Мы не описываем процессы, связанные с обслуживанием электролизера, поскольку в цели данной работы это не входило.

## 5.7. БИПОЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗЕР

В ходе проектирования опытного электролизера в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН также был разработан и испытан биполярный электролизер на силу тока до 3 кА (рис. 5.19). В левом отсеке в качестве электролита использовалась эвтектическая смесь  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ , в правом –  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ . В ходе электролиза в левый отсек загружается расходуемый компонент –  $\text{CaCl}_2$ . На графитовом аноде выделяется хлор, который может применяться для получения  $\text{CaCl}_2$ . Поскольку левый отсек герметичен, выделяющие анодные газы содержат высокую концентрацию хлора (до 93 об.%). Выход по току кальция в данном отсеке возрастает за счет того, что атмосферная влага быстро расходуется и далее не влияет на ход электролиза (см. подраздел 5.1). Одновременно с этим увеличивается стойкость графитового анода и значительно снижается его расход.

В правом отсеке на катоде выделяется кальций, постепенно скапливаясь на поверхности электролита. По мере накопления по разогретым трубопроводам кальций извлекается в приемную емкость с помощью вакуума. Все операции, включая электрохи-

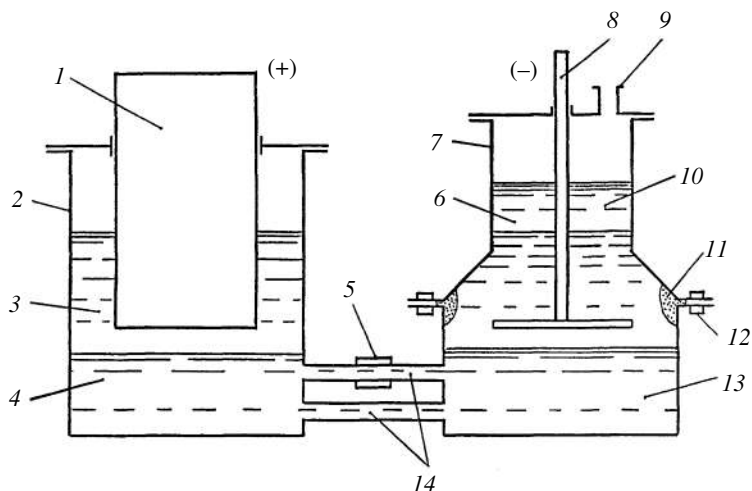


Рис. 5.19. Биполярный электролизер:

1 – углеродный анод; 2 – отсек загрузки сплава; 3 – электролит; 4, 13 – сплав Cu–Ca; 5 – МГД-насос для принудительной перекачки металла; 6, 10 – кальций; 7 – отсек извлечения кальция; 8 – катод; 9 – отверстие для извлечения кальция; 11 – гарнисаж; 12 – канал для теплоносителя; 14 – трубка для циркуляции сплава

мический процесс извлечения кальция из его сплава с медью, ведут в атмосфере инертного газа при температуре 860...870 °С. Сплав обедняется по кальцию и по соединительному трубопроводу перетекает в левый отсек. Параллельно этому потоку из левого отсека поступает обогащенный по кальцию сплав и из-за разницы удельных весов поднимается вверх, достигая границы сплав–электролит. Для принудительной перекачки сплава из одного отсека в другой предусмотрен МГД-насос, однако в экспериментах он не понадобился. Жидкое состояние сплава в трубопроводах между отсеками электролизера поддерживается за его счет высокой теплопроводности.

В данной конструкции электролизера медно-кальциевый сплав выполняет функцию биполярного жидкометаллического электрода.

Описанная технология имеет существенные плюсы по сравнению с существующими методами получения кальция. Но в данное время она прошла только лабораторные испытания и не может быть рекомендована для практического применения, так как требуются доработка узлов биполярного электролизера и уточнение технологических параметров.

## Глава 6

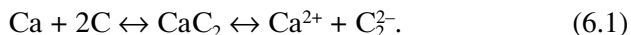
### НОВЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРОВ Ca–CaCl<sub>2</sub>

---

Самостоятельное применение растворов щелочных и щелочно-земельных металлов в их расплавленных солях (чаще всего хлоридах) основано на том, что такие ионно-электронные растворы-расплавы обладают практически теми же восстановительными свойствами, что и сами металлы.

#### 6.1. ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРОВ Ca–CaCl<sub>2</sub> В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕД ДЛЯ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ

Вероятно, первой в направлении практического использования таких растворов в 1975 г. была выполнена работа швейцарских ученых Бономи, Пароди и Гентаза [335], которые исследовали перенос углерода на железо в расплавах CaC<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub> при 920°C. Они предположили, что при растворении в соли ионный карбид кальция диссоциирует и в отсутствии посторонних окислителей в расплаве устанавливается равновесие



Далее авторы посчитали, что карбид-анион C<sub>2</sub><sup>2-</sup> и растворенный кальций принимают участие в бестоковом переносе углерода на железо. Позже, в работе [23], была представлена схема транспортного цикла, объясняющая экспериментальные данные по переносу углерода с графита на железо через ионный расплав противоположно направленными потоками карбид-анионов и растворенного кальция без электролиза.

Эта же схема переноса углерода адекватно объясняет процессы образования порошковых карбидов тугоплавких металлов в расплавах Li–LiCl и Ca–CaCl<sub>2</sub>, а также карбидных покрытий на этих металлах [336, 337]. В статье [336] впервые предложена гипотеза о том, что в переносе бора и кремния на тугоплавкие металлы принимают участие анионы бора B<sup>m-</sup> и кремния Si<sup>n-</sup>.



В работах [338, 339] исследован массоперенос *d*-металлов в ионно-электронных расплавах Li–LiCl, Ca–CaCl<sub>2</sub>, Ba–BaCl<sub>2</sub>; в частности в расплаве Ca–CaCl<sub>2</sub> обнаружен и изучен перенос хрома и марганца на железо, а также марганца на титан. В данных работах впервые выдвинута гипотеза о том, что массоперенос *d*-металлов в этих средах может быть объяснен существованием в солевом расплаве металлов в форме анионов типа  $Me^{n-}$ , т. е. возможной локализацией подвижных электронов, растворенных в расплавах, на атомах растворенных металлов. Время жизни таких частиц, вероятно, достаточно для того, чтобы они могли обеспечивать заметный массоперенос. Обязательным условием массопереноса является наличие растворенных металлов в солях, например Li–LiCl, Ca–CaCl<sub>2</sub> и Ba–BaCl<sub>2</sub>, обеспечивающих существование обратимых электронных переходов типа



## **6.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСПЛАВОВ Ca–CaCl<sub>2</sub>, Ba–BaCl<sub>2</sub> И ИХ СМЕСЕЙ С NaCl ИЛИ KCl ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ**

Другим относительно новым направлением является использование расплавов Ca–CaCl<sub>2</sub>, Ba–BaCl<sub>2</sub> и их смесей с NaCl или KCl для восстановления оксидов разных металлов. В 1998 г. британские ученые Фрэй, Фартинг и Чен из Кембриджского университета опубликовали патент [100] «Удаление кислорода из оксидов и твердых растворов в металлах электролизом расплавленных солей». В качестве расплавленных солей чаще всего применяли хлориды CaCl<sub>2</sub> и BaCl<sub>2</sub>, реже их смеси с NaCl.

В статьях 2000 г. [101, 340] и 2004 г. [341] авторы предложили два варианта механизма этого процесса, который после публикации в журнале «Nature» [101] получил название «FFC-Cambridge process» по первым буквам фамилий авторов. В настоящее время для обозначения всего круга указанных явлений и процессов чаще всего употребляется термин «electro-deoxidation».

Сегодня это научное направление бурно развивается; к настоящему моменту в научных журналах всего мира опубликованы более 100 статей, в которых учеными исследованы процессы получения из оксидов разных металлов и сплавов. Фактически такой интерес к процессу объясняется попытками создания новой экологически чистой металлургии XXI в.

Несмотря на обилие статей и патентов, единой точки зрения на механизм процесса все еще не существует. Такая ситуация вынудила нас критически рассмотреть существующие взгляды на данные процессы и изложить свою точку зрения.

Прежде всего для удобства анализа совокупности химических и электрохимических процессов, определяющих суть явления «electro-deoxidation», мы считаем необходимым разделить эти процессы на две группы, различающиеся по объектам исследования и механизмам процессов:

I – электрохимическое извлечение примесей металлоидов из жидких и твердых металлов в расплаве  $\text{CaCl}_2$ ;

II – процессы так называемого «прямого» электрохимического восстановления оксидов на катоде с образованием металлических порошков.

Для лучшего понимания сущности химических и электрохимических процессов в I и II группах необходимо вспомнить о растворимости металлического кальция и его оксида  $\text{CaO}$  в расплавленном  $\text{CaCl}_2$ , а также о форме существования растворенного кальция.

Растворимость кальция в чистой расплавленной соли  $\text{CaCl}_2$ , рассчитанная из уравнения (3.3), при 800 и 900 °C равна 2,15 и 3,16 мол.% соответственно.

Относительно формы существования кальция, растворенного в расплаве  $\text{CaCl}_2$ , были острые дискуссии [22, 29, 72, 130] (см. подраздел 3.5).

На рис. 4.1 и 4.2 представлены кривые поляризации индифферентных катодов из разных металлов в расплаве  $\text{CaCl}_2$  при 800...1000 °C [76, 156, 157], из которых видно, что до достижения потенциала выделения металлического кальция ( $E^0 = -3,2$  В относительно потенциала хлорного электрода сравнения – ХЭС) на катоде в области потенциалов  $-2,0 \dots -2,8$  В (отн. ХЭС) происходит реакция образования раствора кальция в соли – в форме ионов  $\text{Ca}^+$ :



Таким образом, ионы  $\text{Ca}^+$  могут быть введены в расплав  $\text{CaCl}_2$  путем не только химического растворения в нем металлического кальция или его паров по реакции (3.11), но и электролиза расплава  $\text{CaCl}_2$  с индифферентных катодов (Fe, Mo, W) по реакции (6.3).

Как отмечено ранее (см. подраздел 2.5), растворимость  $\text{CaO}$  в расплаве  $\text{CaCl}_2$  исследована многими авторами, но наиболее на-

дежными являются данные работы Перри и МакДональда [106], представленные на рис. 2.3. Растворимость кальция в расплавленных смесях  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  в зависимости от температуры приведена в табл. 3.1.

Как писали в статье Рихтер и Эмонс [29], в начале XX в. многие исследователи пытались получить в чистом виде соль  $\text{CaCl}_2$ , но все их попытки не были успешными. Позднее стало ясно, что структура электронной оболочки иона  $\text{Ca}^+$  ( $4s^1$ ) устойчива только при высоких температурах и даже в этих условиях ион  $\text{Ca}^+$  стремится отдать свой единственный валентный электрон с  $4s$ -уровня любому окислителю, чтобы обрести устойчивую электронную оболочку аргона, которой обладает ион  $\text{Ca}^{2+}$ .

По этой причине реакция (6.3) легко может идти в обратном направлении, а растворы-расплавы  $\text{Ca--CaCl}_2$  (и  $\text{Ba--BaCl}_2$ ) обладают мощными восстановительными свойствами, и при предельной концентрации растворенного металла их восстановительные свойства такие же, как у соответствующих металлов. Если в эти расплавы ввести какие-либо окислители, например ионы  $\text{Me}^{n+}$  или оксид  $\text{MeO}_{n/2}$ , они будут восстановлены до металла без прямого участия электронов с катода, т. е. в объеме электролита.

### **6.2.1. Анализ химических и электрохимических процессов в I группе**

Из обзора, представленного в статье [340], следует, что первой в этом направлении была работа [342], выполненная в 1961 г., в которой жидкая медь, служащая катодом при электролизе расплавов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$  с угольным анодом, была очищена от примесей серы, кислорода и других металлоидов.

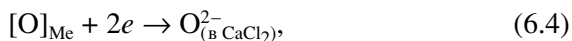
Японские исследователи [343] (1993 г.) электролизом расплава  $\text{CaCl}_2$  с титановым катодом и углеродным анодом при  $950^\circ\text{C}$  достигли самой низкой концентрации кислорода (10 ppm) в титане.

Сузуки, Аидзава и Оно [344] (1999 г.) достигли высокой степени очистки ниобия от примеси кислорода (до 5–20 ppm), выдерживая образцы ниобия в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--Ca--CaO}$  при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 48 ч без электролиза.

В работе [345] (2009 г.) корейские исследователи достигли очистки  $\beta\text{-Ti}$  от кислорода в расплавах  $\text{Ca--CaCl}_2$  и  $\text{Ca--CaF}_2$  до уровня 40–160 ppm без электролиза.

Известно, что кислород как примесь в металлах находится в атомарном состоянии, поэтому удаление кислорода из металла

возможно по электрохимической реакции ионизации кислорода при электрическом контакте металла с инертным катодом:



а также, по нашей модели процесса, без прямого контакта с катодом по химической реакции



В этом случае площадь реакционной поверхности металл–расплав возрастет многократно, что благоприятно сказывается на кинетике процесса электрохимического удаления кислорода из его твердого раствора в металле.

Ионы восстановителя  $\text{Ca}^+$  воспроизводятся на катоде по реакции (6.3), а ионы  $\text{O}^{2-}$  могут разряжаться на инертном аноде с выделением кислорода.

Удаление кислорода из поверхностного слоя металла практически до нулевой его концентрации вызовет диффузионный поток атомов кислорода из объема металла на его поверхность. Скорость этого потока будет зависеть от длины диффузионного пути, коэффициента диффузии кислорода, температуры и времени, т. е. скорость очистки металла от кислорода будет контролироваться стадией диффузии кислорода в металлической фазе.

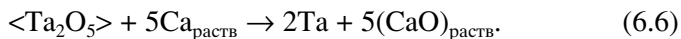
### **6.2.2. Анализ химических и электрохимических процессов во II группе**

В 1967 г. Оки и Иноуэ [346] из  $\text{TiO}_2$ , находящегося в контакте с железным катодом, пытались получить титан электролизом  $\text{CaCl}_2$ , но не достигли необходимой чистоты металла по примеси кислорода.

В 1988 г. в статье Шарма и Сифарта [347] были представлены результаты мягкого кальцийтермического восстановления Nd из его оксида  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--Ca--NaCl}$ . При этом гранулы кальция находились на поверхности солевого расплава, а  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  был диспергирован в его объеме; таким образом, восстановление  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  происходило растворенным кальцием в объеме солевого расплава. Восстановленный Nd поглощался жидким цинком на дне тигля с образованием сплава.

Зайковым с соавторами в 1997 г. [348] электролизом расплава  $\text{CaCl}_2$  был получен порошок Ta из его оксида  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , при этом

восстановителем оксида служил растворенный кальций, который вводили в расплав соли двумя способами: а) гранулами кальция с поверхности солевого расплава и б) с железного катода при электролизе  $\text{CaCl}_2$ . Брутто-реакция восстановления оксида могла выглядеть так:



Оксид  $\text{CaO}$  растворялся в избытке  $\text{CaCl}_2$  с диссоциацией на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , далее ионы  $\text{Ca}^{2+}$  восстанавливались на катоде по реакции (6.3), воспроизводя восстановитель  $\text{Ca}^0$ , а ионы  $\text{O}^{2-}$  разряжались на инертном аноде из  $\text{TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$  (15 мас.%) с выделением кислорода. Таким образом, описание опытов Зайкова полностью соответствует описанию «кембриджского» процесса.

Из более новых работ в этом направлении следует упомянуть статьи [349–354].

Теперь вернемся вновь к анализу процессов восстановления оксидов (II группа). В 2000 г. в статье [101] Чен и Фрэй обсуждали два механизма восстановления оксида титана:

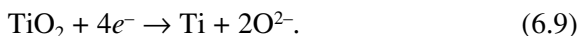
1) сначала происходит разряд ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на железном катоде до металла:



затем следует химическая стадия восстановления оксида:



2) прямое восстановление оксида на катоде при потенциале меньшем, чем потенциал выделения кальция:



Второй механизм авторы считали более правильным и подтверждали его данными метода циклической вольтамперометрии [101, 350, 353, 354], считая, что потенциал пика, предшествующего пику выделения кальция по реакции (6.7), соответствует потенциалу реакции (6.9). Эта же концепция восстановления любого оксида в общем виде приведена в статье [341] 2004 г. и во всех более поздних статьях.

Уравнение (6.9) авторы называют реакцией ионизации кислорода, что является терминологической ошибкой. Известно, что в твердых оксидах кислород находится в форме анионов  $\text{O}^{2-}$ ,

т. е. в предельно восстановленной форме, и поэтому не может быть дополнительно восстановлен на катоде, где могут восстанавливаться только катионы оксидов.

Против концепции прямого восстановления любого непроводящего оксида на катоде по реакции (6.9) можно привести следующие аргументы:

1) реальная площадь соприкосновения отдельных кристаллов оксида с поверхностью катода ничтожно мала;

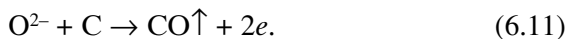
2) с учетом п. 1 ничтожно малой становится вероятность контактного перехода электрона с катода на непроводящий кристалл, а точнее *на отдельный катион* кристалла, чтобы восстановить его до металла или иона низшей степени окисления.

Учитывая изложенные аргументы, можно сделать вывод, что сила тока электролиза, необходимая для осуществления реакции (6.9), должна быть ничтожно мала; вследствие этого на катоде обязан начаться процесс восстановления ионов соли-растворителя по реакции (6.3).

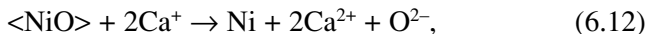
Ионы низшей степени окисления  $\text{Ca}^+$  способны восстанавливать любой оксид (точнее катионы в его кристаллической решетке); в свою очередь для сохранения электронейтральности всего кристалла любой анион  $\text{O}^{2-}$  с его поверхности должен уйти в солевой расплав, перенестись с потоками электролита к аноду и разрядиться на нем до кислорода, например на инертном аноде ( $\text{Ru}/\text{RuO}_2$ ):



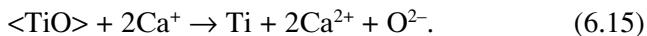
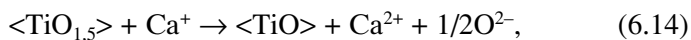
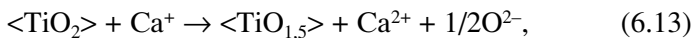
или до оксида углерода – на взаимодействующем углеродном аноде:



Исходный оксид может быть восстановлен в одну стадию



или в несколько:



Из изложенных представлений следуют важные выводы.

1. Реакции (6.12)–(6.15) – химические и могут происходить не только вблизи катода, но и в объеме электролита прикатодного слоя, т. е. католита, особенно при длительном электролизе.

2. В процессе электролиза наибольшая концентрация восстановителя  $\text{Ca}^+$  постоянно воспроизводится у катода, следовательно, фронт восстановления кристаллов оксида движется со временем в направлении от катода к аноду, что создает иллюзию электрохимической реакции типа (6.9) у наблюдателя.

3. Некоторые электропроводные оксиды, например  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , могут электрохимически восстанавливаться по реакции типа (6.9) на катоде и вне его, если кристаллы таких оксидов находятся в электрическом контакте между собой.

4. Растворимость твердого  $\langle \text{CaO} \rangle$  в расплавленном  $\text{CaCl}_2$ , как показано в главе 2, уникально высокая: 10,0; 20,0 и 21,4 мол.% при 800, 850 и 900 °C соответственно. Тем не менее, если массообмен в электролите недостаточно интенсивный, ионы  $\text{O}^{2-}$ , образованные в результате реакций (6.12)–(6.15) могут накапливаться вблизи катода в концентрации большей, чем требует произведение растворимости  $\text{CaO}$ , и этот оксид может образовывать кристаллы вблизи катода или кристаллы двойных оксидов типа  $\text{Ca}_x\text{Me}_y\text{O}_z$  на поверхности простых оксидов. Этот фактор сильно уменьшает общую скорость восстановления оксидов, что и наблюдают многие исследователи в экспериментах.

5. Из п. 4 следует, что обнаружение кристаллов  $\langle \text{CaO} \rangle$  в массе порошка восстановленного металла не является прямым доказательством кальциетермического восстановления оксидов по реакции (6.8).

6. Образование двойных оксидов на поверхности простых может иметь место и без электролиза, если соль  $\text{CaCl}_2$  была недостаточно тщательно очищена от примеси  $\text{CaO}$  до плавления и в его процессе либо хранилась во влажной атмосфере. Отсюда следует необходимость тщательной очистки соли  $\text{CaCl}_2$ , например, предварительным очистным электролизом.

7. Для исключения возможности доставки конвективными потоками электролита ионов восстановителя  $\text{Ca}^+$  к аноду и реакции перезаряда



которая крайне нежелательна, так как будет снижать выход конечного продукта по затраченному току, катодное и анодное

пространства электролита в идеале необходимо разделить диафрагмой из твердого электролита с проводимостью по аниону кислорода, например  $ZrO_2(YO_{1.5})$ . Однако катионы  $Zr^{4+}$  и  $Y^{3+}$  на поверхности диафрагмы постепенно будут восстанавливаться ионами  $Ca^{+}$  до соответствующих металлов, и диафрагма перестанет выполнять свою функцию.

8. Во многих опубликованных работах для понижения температуры FFC-процесса используется не чистый расплав  $CaCl_2$ , а его смеси с  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $KF$ ,  $CaF_2$  [106, 355, 356]. Понижение температуры ликвидуса  $CaCl_2$  добавками  $KCl$  и  $NaCl$  имеет негативные последствия:

а) сильно снижается растворимость  $CaO$  в этих расплавах, что повышает вероятность образования двойных оксидов на поверхности простых;

б) с понижением температуры замедляется стадия твердофазной диффузии ионов кислорода из объема кристаллов оксидов к их поверхности для последующего перехода в солевой расплав.

Оба фактора вызывают снижение общей скорости процесса восстановления оксида.

Использование смешанных расплавов  $CaCl_2-BaCl_2$  и  $CaCl_2-CaF_2$  увеличивает растворимость в них  $CaO$ , понижая вероятность образования двойных оксидов, что в свою очередь должно благоприятно сказываться на увеличении общей скорости восстановления оксида.

Как показано в работах [357, 358], для удаления кислорода из  $TiO_2$  необходим трех-, четырехкратный избыток электричества для достижения степени восстановления оксида в 99%, при этом остаточное содержание кислорода в губчатом металле составляет не менее 1 мас.%. Такое большое объемное содержание кислорода в металле недопустимо для его технического использования, т. е. он фактически является полупродуктом для дальнейшего его рафинирования другими методами.

Эта же проблема, а также низкий выход металла по току наблюдаются при получении других тугоплавких металлов данным методом.

Таким образом, для будущего промышленного внедрения экологически чистого «кембриджского» метода в металлургии необходимо пройти еще длинный и трудный путь исследований и поисков новых материалов для инертных кислородвыделяющих анодов, ионпроводящих диафрагм и конструкций электролизеров.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. Доронин Н.А. Кальций. М.: Атомиздат, 1962. 191 с.
2. Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. М.: Metallurgiya, 1966. 560 с.
3. Родякин В.В. Кальций, его соединения и сплавы. М.: Metallurgiya, 1967. 186 с.
4. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
5. Свойства элементов: Справочник в 2 кн. / Под ред. М.Е. Дрица. Изд. 2-е. М.: Metallurgiya, 1997. Кн. 1. С. 131.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд. в 4 т. / Под. ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Т. 3, кн. 1 и 2.
7. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов: Пер. с англ. М.: Metallurgiya, 1985. 344 с.
8. Теплофизические свойства щелочно-земельных металлов в жидкой фазе (плотность, поверхностное натяжение, вязкость) / Э.Э. Шпильрайн, В.А. Фомин, В.В. Качалов и др. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. № 2(40). М.: ИВТАН, 1983. 80 с.
9. Зиновьев В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справ. изд. М.: Metallurgiya, 1984. 200 с.
10. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справ. изд. М.: Metallurgiya, 1989. 384 с.
11. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. Vapor pressure equations for the metallic elements // Can. Met. Quart., 1983. V. 23, No. 3. P. 309–313.
12. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Изд. 3-е. Т. 2. М.: Metallurgiya, 1986. 344 с.
13. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: Справ. изд. М.: Metallurgiya, 1986. 344 с.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
15. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: Справ. изд. Челябинск: Metallurgiya, 1988. 320 с.
16. Emons H.-H., Anders D., Roewer G., Vogt H. Untersuchungen an erdalkalimetall – erdalkalimetallhalogenid systemen. VIII. Der einfluss des stickstoffs auf erdalkalimetallhalogenid – systeme // Z. Anorg. Allgem. Chem., 1964. Bd 333, Hf 1–3. S. 99–107.
17. Зотин И.В., Зайков Ю.П., Ивановский Л.Е. Термодинамические свойства растворов  $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{--CaCl}_2$  и  $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{--CaCl}_2\text{--KCl}$  // Физическая химия ионных расплавов: Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987. Т. 1. С. 95.
18. Зайков Ю.П., Зотин И.В., Сычев А.Г., Ивановский Л.Е. Электродные процессы в хлоридных и хлоридно-нитридных расплавах кальция // Расплавленные электролиты: Тез. докл. V Урал. конф. по

- высокотемпературной физ. химии и электрохимии. Свердловск, 1989. Т. 1. С. 99.
19. Зотин И.В. Электрохимическое поведение азота в хлоридно-нитридных расплавах кальция: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. ИЭХ УрО РАН. Свердловск, 1990.
  20. Mailliot J.F., Morris D.R. Phase relationship in the calcium chloride calcium carbide system // *Can. J. Chem.*, 1972. V. 50, No. 6. P. 839–843.
  21. Morris D.R. Ionic carbides // *Molten Salt Technology* / Ed. by D. Lovering. N.Y.; L.: Plenum Press, 1982. P. 153–183.
  22. Dworkin A.S., Bronstein H.R., Bredig M.A. Ionic melts as solvent for electronic conductors // *Discuss. Faraday Soc.*, 1961. V. 32. P. 188–196.
  23. Шуров Н.И. Ионные расплавы для транспорта углерода // *Расплавы*, 1995. № 5. С. 48–53.
  24. Сплавы щелочных и щелочно-земельных металлов: Справ. изд. / Под ред. М.Е. Дрица, Л.Л. Зусмана. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
  25. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препаративная химия гидридов. Киев: Наук. думка, 1976. 99 с.
  26. Херд Д. Введение в химию гидридов. М.: Иностр. лит., 1955. 238 с.
  27. Кальций // БСЭ. Изд. 3-е. М., 1972. Т. 8. С. 11.
  28. Руководство по технической электрохимии. Т.III. Технический электролиз расплавленных сред / Пер. с нем. под ред. С.А. Плетнева. М.; Л.: ОНТИ – Цвет. мет., 1936. 436 с.
  29. Richter D., Emons H.-H. Auflosung der erdalkalimetalle in ihren geschmolzenen halogeniden // *Z. Chem.*, 1966. V. 6, Hf 11. S. 407–416.
  30. А.с. № 154966 СССР. Способ получения металлического кальция / А.С. Микулинский, В.С. Иоффе, А.Л. Энглин. Заявл. 1946 г. Б. И., 1963. № 2. С. 32.
  31. Notin M., Mejbar J., Bouhajib A. et al. The thermodynamic properties of calcium intermetallic compounds // *J. All. Comp.*, 1995. V. 220. P. 62–75.
  32. Cheng W., Chou Yu. A study of the equilibria between calcium carbide and liquid lead, tin and silver // *Acta Met. Sin.*, 1964. V. 7, No. 12. P. 130.
  33. Герасимов Я.И. Термодинамические свойства твердых и жидких металлических сплавов и их связь с фазовыми диаграммами // *Журн. физ. хим.*, 1967. Т. 41, № 10. С. 2441–2457.
  34. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. 240 с.
  35. Клебанов Е.Б., Ян Дэнь У., Морачевский А.Г., Шибаловская И.И. Катодная поляризация свинца в кальцийсодержащих расплавах // *Изв. вузов. Цвет. мет.*, 1989. № 3. С. 24–26.
  36. Сыромятников Р.Р. О сплавах кальция // *Металлург*, 1931. № 4. С. 466–485.
  37. Патент 373115 (Германия). Способ и устройство для получения сплавов свинца со щелочно-земельными металлами / В. Матезиус, Г. Матезиус. Кл. 40, гр. 6. 1920.
  38. Бочвар А.М. Исследование сплавов свинца–кальция–бария в связи с применением их в качестве антифрикционного металла // *Журн. рус. металлург. о-ва*, 1925. № 1. С. 137–139.
  39. Алабышев А.Ф. Электролитическое получение сплавов кальция со свинцом. Сб. работ по электрохимии распл. солей // *Тр. ГИПХ*, 1940. Вып. 33. С. 116–124.
  40. Сериков З.А. Электролитический способ получения сплава свинец-кальций // *Тр. Сев.-Кавк. горно-металлург. ин-та*, 1948. Вып. 5. С. 85–90.

41. Якушин М.В. Получение свинцово-кальциевой лигатуры электролитическим методом // Тр. ВНИИЦВЕТМЕТ, 1956. № 1. С. 79–91.
42. Ивановский Л.Е., Лебедев В.А., Некрасов В.Н. Анодные процессы в расплавленных галогенидах. М.: Наука, 1983. 268 с.
43. Родякин В.В. Кинетика катодных процессов при электролизе хлорида кальция с жидким свинцовым катодом // Тр. I Всесоюз. сов. по физ. химии распл. солей и шлаков. Свердловск, 1960. М.: Metallurgiya, 1962. С. 243–247.
44. Гульдин И.Т., Бужинская А.В., Бессолов А.Ф. Получение кальциевых баббитов и лигатур электролизом расплавленных солей на подвижном свинцовом катоде // Цвет. мет., 1960. № 6. С. 61–69.
45. Millet J.-P., Pham H., Pourcelly G., Rolin M. Preparation electrolytique des alliages plomb-calcium // J. Appl. Electrochem., 1982. V. 12. P. 557–565.
46. Волкович А.В., Журавлев В.И., Кривопушкин А.В. Электрохимическое получение сплавов кальция с цинком, свинцом и алюминием // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. Черновцы, 1988. Т. 3. С. 76–77.
47. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Metallurgiya, 1993. 304 с.
48. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Metallurgiya, 1994. 432 с.
49. Морачевский А.Г., Авалианни А.Ш., Миндин В.Ю. Жидкие катоды. Тбилиси: Мецниереба, 1978. 183 с.
50. Натрий / А.Г. Морачевский, И.А. Шестеркин, В.Б. Буссе-Мачукас и др. СПб.: Химия, 1992. 312 с.
51. Волкович А.В., Журавлев В.И., Ермаков Д.С. Бестоковое получение сплавов кальция с оловом и свинцом в расплаве  $KCl-CaCl_2$  // Расплавы, 1997. № 3. С. 59–62.
52. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
53. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1989. Т. 1. С. 243–247.
54. Морачевский А.Г., Клебанов Е.Б., Степанова Т.Н. Катодная поляризация твердого алюминия в кальцийсодержащих расплавах // Электрохимия, 1985. Т. 21, № 3. С. 403–406.
55. Кубашевский О., Оллокк С.Б. Металлургическая термохимия: Пер. с англ. М.: Metallurgiya, 1982. 392 с.
56. Schurmann E., Funders P., Litterscheidt H. Dampfdruck des calciums uber calcium-silicium und calcium-aluminium schmelzen sowie uber calcium-aluminium-silicium legierungen // Archiv Eisenhüttenwesen, 1975. Jg. 46, No. 8. S. 473–476.
57. Jacob K.T., Strikanth S., Waseda Y. Activities, concentration fluctuations and complexing in liquid Ca–Al alloys // Trans. Jap. Inst. Met., 1988. V. 29, No. 1. P. 50–59.
58. Notin M., Gachon J.C., Hertz J. Enthalpy of formation of  $Al_4Ca$  and  $Al_2Ca$  and their liquid alloys // J. Chem. Therm., 1982. V. 14. P. 425–434.
59. Sommer F., Lee J.J., Predel B. Thermodynamische untersuchungen flus-siger aluminium-calcium, aluminium-strontium, magnesium-nickel und calcium-nickel legierungen // Z. Metallkunde, 1983. Bd 74, Ht 2. S. 100–104.

60. Журавлев В.И., Волкович А.В., Сигаилов М.В. Термодинамические характеристики кальция в жидких сплавах кальций–алюминий // Тез. докл. XIV Рос. конф. по физ. химии и электрохимии тверд. и распл. электролитов. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2007. Т. 1. С. 69–70.
61. Волкович А.В., Журавлев В.И. Трофимов И.С., Горбачев А.Е. Термодинамические свойства бария в жидких сплавах с алюминием и их прогнозирование для щелочно-земельных металлов в других сплавах // Расплавы, 2008. № 5. С. 16–24.
62. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993. 232 с.
63. Францевич И.Н., Подорван И.М., Камзолов З.П., Рудниченко Ю.В. Алюмокальциевые сплавы. Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1951.
64. Гателъе С., Гайе Г., Нади М. Обработка стали кальцием // Матер. Междунар. симп. по обработке стали кальцием / Под ред. Б.И. Медовара. Киев: ИЭС им. Е.О. Патона АН УССР, 1989. С. 75–86.
65. Дуб А.В., Ромашкин А.Н., Гордеев Ю.В. и др. Управление составом неметаллических включений в низколегированной марганцовистой стали // Электрометаллургия, 2008. № 8. С. 2–9.
66. Богословский С.С., Крестовников А.Н., Лысенко Н.П. Давление пара кальция над жидким сплавом Ca–Cu // Изв. АН СССР. Металлы, 1969. № 5. С. 51–56.
67. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962.
68. Машовец В.П., Пучков Л.В. Давление пара над жидким магнием и кальцием // Журн. прикл. хим., 1965. Т. 38. С. 949–965.
69. Быков А.С., Лепинских Б.М., Востряков А.А. Термодинамические свойства расплавов системы медь–кальций // Журн. физ. хим., 1983. Т. 57, № 4. С. 1000–1002.
70. JANAF Thermochemical Tables. 2<sup>nd</sup> ed. US Bureau stand., NSRD. Wash., 1971.
71. Лаптев Д.М. Термодинамика металлургических растворов. Челябинск: Металлургия, 1992. 352 с.
72. Sharma R.A. The solubilities of calcium in liquid calcium chloride in equilibrium with calcium–copper alloys // J. Phys. Chem., 1970. V. 74, No. 22. P. 3896–3900.
73. Зайков Ю.П., Кожевников В.Г., Ивановский Л.Е. Взаимодействие кальция и медно-кальциевых сплавов с расплавленным хлоридом кальция // Расплавы, 1989. № 3. С. 92–94.
74. Кожевников В.Г., Зайков Ю.П., Ивановский Л.Е., Барбин Н.М. Равновесные ЭДС гальванических элементов // Расплавы, 1987. № 1. С. 114–116.
75. Востряков А.А., Быков А.С. Активность и мольный объем медно-кальциевых расплавов и их связь с диаграммой состояния // Тез. 5-й Всесоюз. конф. по строению и свойствам мет. и шлаковых расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. Ч. 2. С. 413–415.
76. Зобнин Е.В. Технология электролитического получения медно-кальциевого сплава: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 1998.
77. Щербинин С.А., Зайков Ю.П., Зобнин Е.В. Численный анализ физических процессов при электролизе расплавов на жидком катоде // Расплавы, 1995. № 1. С. 78–82.

78. Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Рогозин Ю.Н. Новые режимы межфазной конвекции при электролизе расплавленных солей с жидким катодом // *Электрохимия*, 1984. Т. 20, № 7. С. 957–961.
79. Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В. *Металлургия редких металлов*. Изд. 3-е. М.: Metallurgy, 1978. 560 с.
80. Сплавы – накопители водорода: Справ. изд-е / Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. М.: Metallurgy, 1995. 384 с.
81. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988. V. 17, Suppl. 2.
82. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1982. Т. 18, № 11. С. 1917–1918.
83. Реутова Г.А., Лукашенко Э.Г. Фазовая диаграмма систем  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$  в конденсированном состоянии // *Журн. прикл. хим.*, 1971. Т. 44, № 2. С. 426–429.
84. Минченко В.И., Степанов В.П. *Ионные расплавы: упругие и калорические свойства*. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 386 с.
85. Воронин Б.М., Присяжный В.Д., Хижняк К.К. и др. Удельная электропроводность расплавленных смесей  $\text{CaF}_2\text{--CaCl}_2$ ,  $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2$  и  $\text{BaF}_2\text{--BaCl}_2$  // *Укр. хим. журн.*, 1987. Т. 53, № 6. С. 603–607.
86. Яценко С.П., Яценко А.С., Хохлова Н.А. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. II. Солевая система фторида и хлорида кальция для получения скандиевой лигатуры // *Расплавы*, 2008. №6. С. 85–89.
87. Термодинамические свойства расплавов солевых систем. Справ. пособ. / Б.Ф. Марков, С.В. Волков, В.Д. Присяжный и др. Киев: Наук. думка, 1985. 172 с.
88. Roewer G., Emons H.-H. Zur struktur von schmelzen aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{AlkCl}$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969. Bd 370. S. 128–133.
89. Emons H.-H., Brautigam G., Vogt H. Elektrische leitfähigkeiten geschmolzener salzmischungen vom typ erdalkalimetallchlorid–alkalimetallchlorid // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1972. Bd 394. S. 263–270.
90. Grjotheim K., Holm J.L., Lillebuen B., Oye H.A. Surface tension of liquid binary and ternary chloride mixtures // *Acta Chem. Scand.*, 1972. V. 26. P. 2050–2062.
91. Brautigam G., Emons H.-H. Dichten und volum in geschmolzener salzmischungen aus erdalkalimetallchlorid und alkalimetallchlorid // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1972. Bd 394. S. 271–278.
92. Grjotheim K., Holm J.L., Lillebuen B., Oye H.A. Densities and excess molar volumes of binary and ternary melts of  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{AlkCl}$  // *Trans. Faraday Soc.*, 1971. V. 67, No. 579. P. 640–648.
93. Dumas D., Fjeld B., Grjotheim K., Oye H.A. Viscosities of some binary mixtures between  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{AlkCl}$  // *Acta Chem. Scand.*, 1973. V. 27. P. 319–328.
94. Поляков П.В., Гильдебрандт Э.М. Исследование теплопроводности расплавов системы  $\text{KCl--CaCl}_2$  // *Теплофизика высоких температур*, 1974. № 12. С. 1313–1315.
95. Волкович А.В., Ермаков Д.С., Журавлев В.И. Квантово-химическое моделирование галогенидных и оксидно-галогенидных комплексных ионов кальция // *Расплавы*, 1999. № 1. С. 49–54.

96. Корнякова И.Д., Хайменов А.П., Матлашевский В.А., Кочедыков В.А. Спектры комбинационного рассеяния хлорида кальция в твердом и расплавленном состоянии // Расплавы, 1991. № 4. С. 36–40.
97. Корнякова И.Д. Спектры комбинационного рассеяния бинарных смесей  $\text{MeCl}-\text{CaCl}_2$  ( $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) в твердом и расплавленном состоянии // Расплавы, 1991. № 6. С. 91–94.
98. Igarashi K., Tajiri K., Asahina T., Kosaka M. Structural study of molten  $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$  system // Mat. Sci. Forum, 1991. V. 73–75. P. 79–84.
99. Emons H.-H., Horlbeck W., Kissling D. Ein Beitrag zur Struktur geschmolzener Mischungen aus Alkalimetall – und Erdalkalimetall Halogeniden, darstellt an ihren thermodynamischen Eigenschaften // Z. Anorg. Allg. Chem., 1984. V. 510, No. 3. S. 152–162.
100. Патент GB012169 (Великобритания). Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts / D.J. Fray, T.W. Farthing, G.Z. Chen, 1998.
101. Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride // Nature, 2000. V. 407, No. 21. P. 361–363.
102. Naumann V.B., Krogen O., Juttner H. Die Systeme Erdalkalichlorid – Erdalkalioxyd und Zersetzung der Erdalkalichloride durch Wasserdampf // Z. Electrochem., 1935. Bd 41, No. 10. S. 725–736.
103. Threadgill W.D. The calcium chloride – calcium oxide fused salt electrolytic system: solubilities, metal contents, and freezing point // J. Electrochem. Soc., 1965. V. 112, No. 6. P. 632–633.
104. Wenz D.A., Jonson I., Wolson R.D.  $\text{CaCl}_2$ -rich region of the  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  System // J. Chem. Eng. Data, 1969. V. 14, No. 20. P. 250–252.
105. Гадлев А.Я., Бикбау М.Я., Нудельман Б.И. Растворимость и кинетика растворения окиси кальция в расплавах щелочных и щелочно-земельных хлоридов. УЗБ. хим. журн., 1977. 10 с. Рукопись деп. ВИНТИ 25.05.77. № 2021–77.
106. Perry G.S., Macdonald L.G. Role of  $\text{CaCl}_2$  in the reduction of  $\text{PuO}_2$  // J. Nucl. Mat., 1985. V. 130. P. 234–241.
107. Wang S., Zhang F., Lin X., Zhang L. CaO solubility and activity coefficient in molten salt  $\text{CaCl}_2\text{-X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{SrCl}_2, \text{BaCl}_2$  and  $\text{LiCl}$ ) // Thermochim. Acta, 2008. V. 470. P. 105–107.
108. Антонов Б.Д., Степанов В.П., Кулик Н.П. Образование коллоидных частиц в расплавах системы  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ . Высокотемпературное рентгеноструктурное исследование // Коллоид. журн., 1998. Т. 60, № 4. С. 442–445.
109. Хохряков А.А., Хохлова А.М. ИК-спектры излучения оксигалогенидных группировок s-элементов в расплавленных смесях галогенидов щелочных металлов // Расплавы, 1989. № 6. С. 66–71.
110. Грачев К.Я., Гребенник В.З. Полярографическое определение растворимости окиси кальция в расплавленной смеси  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  // Журн. аналит. хим., 1968. Т. 23, вып. 2. С. 186–188.
111. Десятник В.Н., Емельянов Н.М., Червинский Ю.Ф. и др. Тройная система из хлоридов кальция, калия и окиси кальция // Тр. УПИ им. С.М. Кирова, 1975. № 226. С. 88–92.
112. Косырев Г.Т., Десятник В.Н., Керн И.А., Носонова Е.Н. Общая щелочность и растворимость  $\text{CaO}$  в расплавах  $\text{CaCl}_2\text{-KCl}-\text{NaCl}$  // Расплавы, 1990. № 2. С. 120–123.

113. Boghosian S., Godo A., Mediaas H., Ravlo W., Ostvold T. Oxide complexes in alkale – alkaline – earth chloride melts // *Acta Chem. Scand.*, 1991. V. 45. P. 145–157.
114. Волкович А.В., Ермаков Д.С., Журавлев В.И. Растворение CaO в кальций-содержащих расплавах эквимольной смеси NaCl–KCl // *Расплавы*, 1998. № 5. С. 82–87.
115. Freidina E.B., Fray D.J. Study of the ternary system  $\text{CaCl}_2$ –NaCl–CaO by DSC // *Thermochim. Acta*, 2000. V. 356. P. 97–100.
116. Чергинцев В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. Харьков: Ин-т монокристаллов, 2004. 437 с.
117. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР: 1962. 196 с.
118. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. М.: Мир, 1972. 824 с.
119. Воскресенская Н.К., Кащев Г.Н. Растворимость окислов металлов в расплавленных солях // *Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ им. Н.С. Курнакова*, 1956. Т. 27. С. 255–267.
120. Naumann D., Reinhard G. Die loslichkeit roon erdalkalioxides in alkalichloridschmolzen // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1966. Bd 343, Hf 3, 4. S. 165–173.
121. Белов С.Ф., Середина Г.Д., Игумнов М.С. Закономерности взаимодействия оксидов с расплавом NaCl–KCl // *Тез. докл. 5-й Урал. конф. по высокотемпературной физ. химии и электрохимии*. Свердловск, 1989. Т. 1. С. 24–25.
122. Волкович А.В. Взаимодействие оксидов щелочно-земельных металлов с расплавом эквимольной смеси хлоридов калия и натрия // *Расплавы*, 1991. № 4. С. 24–30.
123. Барбин Н.М., Пекарь А.П., Некрасов В.Н., Ивановский Л.Е. Растворимость оксидов щелочно-земельных металлов в расплавленной эквимольной смеси NaCl–KCl // *Расплавы*, 1992. № 2. С. 41–48.
124. Чергинцев В.Л., Хайлова Е.Г. О некоторых закономерностях растворимости оксидов в хлоридных расплавах // *Журн. неорг. хим.*, 1993. Т. 38, № 8. С. 1281–1285.
125. Волкович А.В., Журавлев В.И., Ермаков Д.С., Магурина М.В. Взаимодействие оксида кальция с расплавами хлоридов щелочно-земельных металлов // *Расплавы*, 1999. № 3. С. 56–61.
126. Ивановский Л.Е., Некрасов В.Н. Газы и ионные расплавы. М.: Наука, 1979. 182 с.
127. Белозерский Н.А. Системы металл–соль в расплавленном состоянии // *Сб. работ по электрохимии распл. солей* // *Тр. ГИПХ*, 1940. Вып. 33. С. 50–108.
128. Укше Е.А., Букун Н.Г. Растворение металлов в расплавленных галогенидах // *Усп. хим.*, 1961. Т. 30, вып. 2. С. 243–273.
129. Баймаков Ю.В. Равновесие в системе металл и его расплавленная соль // *Тр. I Всесоюз. сов. по физ. химии распл. солей и шлаков*, 22–25 ноября 1960. М.: Металлургиздат, 1962. С. 22–42.
130. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts // *Molten salts chemistry* / Ed. by M. Blender. N.Y.: Interscience Publishers, 1964. P. 367–425.
131. Беляев А.И., Жемчужина Е.А., Фирсанова Л.А. Физическая химия расплавленных солей. М.: ГНТИЦВМЕТ, 1957. 359 с.
132. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.

133. Морачевский А.Г., Демидов А.И. Взаимодействие металлов с расплавленными солями // Итоги науки и техники. Растворы. Расплавы. М.: ВИНТИ, 1975. Т. 2. С. 242–270.
134. Guntz A., Benoit F. Sur les sous – sels alcalino – terreux // Bull. Soc. Chim. France, 1924. V. 35. P. 709–728.
135. Peterson D.T., Hinkebein J.A. Equilibria in the reaction of barium with calcium chloride // J. Phys. Chem., 1959. V. 63, No. 9. P. 1360–1363.
136. Axler K.M., De Poorter G.L. Solubility studies of the Ca–CaO–CaCl<sub>2</sub> system // Mat. Sci. Forum, 1991. V. 73–75. P. 19–24.
137. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Metallurgia, 1978. 248 с.
138. Марочник сталей и сплавов / Под общ. ред. В.Г. Сорокина. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.
139. Emons H.-H., Grothe W., Hellmold P. Zur frage der existenz von erdalkalimetallsubhalogeniden // Z. Anorg. Allg. Chem., 1963. Bd 323, Hf 3,4. S. 114–125.
140. Cubicciotti D.D., Thurmond C.D. Metal-salt interactions at high temperatures: solubilities of some alkaline earth metals in their halides // J. Amer. Chem. Soc., 1949. V. 71. P. 2149–2153.
141. Lichter B.D., Bredig M.A. Solid and liquid phase miscibility of calcium metal and calcium fluoride // J. Electrochem. Soc., 1965. V. 112, No. 5. P. 506–510.
142. Кожевников В.Г., Зайков Ю.П. Растворимость кальция в его хлоридно-фторидном расплаве // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и тв. электролитов. Л.: Наука, 1983. Т. 1. С. 181–182.
143. Карпачев С.В., Стромберг А.Г. О растворах металлического кадмия в расплавленных хлоридах // Журн. физ. хим., 1939. Т. 13, вып. 3. С. 397–405.
144. Ольшанский Я.И. Об ионно-электронных жидкостях // Докл. АН СССР, 1950. Т. 71, № 4. С. 701–704.
145. Rice S.A. A Conjecture the electrical conductance of metal-molten salts mixtures // Discuss. Faraday Soc., 1961. V. 32. P. 181–187.
146. Katz I., Rice S.A. A theoretical interpretation of the electronic properties of metal-molten salt mixtures // J. Amer. Chem. Soc., 1972. V. 94, No. 14. P. 4824–4829.
147. Смирнов М.В., Чеботин В.Н., Кудяков В.Я., Логинов Н.А. Электронные переходы между частицами в нестехиометрических ионных расплавах // Электрохимия, 1977. Т. 13, № 5. С. 754–758.
148. Волкович С.В., Наумов В.С. Образование и природа ионно-электронных систем расплавов галогенид щелочного металла – щелочной металл // Укр. хим. журн., 1982. Т. 48, № 6. С. 563–568.
149. Чебыкин В.В. Термодинамика и окислительно-восстановительные потенциалы растворов натрия и калия в их расплавленных хлоридах, бромиды и иодидах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1980.
150. Ивенко В.М. Давление насыщенных паров и термодинамических свойств растворов калия в расплавленных бинарных смесях его галогенидов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1988.
151. Khokhlov V.A. Ion-electronic melts: Investigation results and application prospects // Progress in molten salt chemistry. EUCHEM MS Cont. Aud. 20–25, 2000. Karrebækksminde, Denmark. V. 1. P. 263–267.



152. Хохлов В.А. О классификации расплавленных солевых электролитов // Расплавы, 2008. № 6. С. 19–31.
153. Warren W.W. Electronic properties of metal – molten salt solutions // Molten Salt: From fundamentals to applications / Ed. by M. Gaune-Escadré // NATO Sci. Ser. II: Math. Phys. Chem. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academic Publishers, 2002. V. 52. P. 23–46.
154. Хайменов А.П., Соболев А.Б. Расчет электронной структуры биполярона в расплавах NaCl–Na самосогласованным методом ССП – РВ // Расплавы, 1991. № 5. С. 121–122.
155. Смирнов М.В. Электродные процессы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1976. 280 с.
156. Ковалевский Р.А. Электродные процессы на индифферентном электроде в разбавленных растворах щелочных и щелочно-земельных металлов в их расплавленных хлоридах: Дис. ... канд. хим. наук. ИВТЭ УрО РАН, 1992.
157. 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.
158. Зайков Ю.П., Чернов А.Н., Ивановский Л.Е. Поляризация медного катода в расплаве хлорида кальция // Тез. докл. V Кольского сем. по электрохимии редких и цветных металлов. Апатиты, 1986. С. 110–111.
159. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. С. 99–106.
160. Данилов В.Г. Определение токов обмена лития в эвтектическом расплаве LiCl–KCl при 400 °C // Электрохимия, 1979. Т. 15, № 7. С. 1078–1080.
161. Karuhiko I., Mitsuo Sh., Kichizo N. Impurity diffusion of calcium ions in alkali chloride + calcium chloride mixed and self diffusion of calcium ions in calcium chloride // Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965. V. 69. P. 248–255.
162. Авалиани А.Ш., Харчиладзе И.В., Джмухадзе З.Д. Коэффициенты диффузии кальция в жидком Cu–Al катоде // Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1988. Т. 14, № 3. С. 235–237.
163. Фролов А.В. Электродные процессы в кальцийсодержащих галогенидно-оксидных расплавах: Дис. ... канд. хим. наук. ИВТЭ УрО РАН, 2000.
164. Piekarski S., Adams R.N. Voltammetry with stationary and rotated electrode // Physical methods of chemistry. Pt 2A: Electrochemical methods. N.Y.: Wiley-Interscience, 1971. P. 531–589.
165. Brown E.R., Large R.F. Cyclic voltammetry, AC polarography and related techniques // Physical methods of chemistry, Pt 2A: Electrochemical methods. N.Y.: Wiley-Interscience, 1971. P. 423–530.
166. Nicholson R.S., Shain I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic system // Anal. Chem., 1964. V. 36, No. 4. P. 706–723.
167. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 456 с.
168. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2<sup>nd</sup> ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 2001. 850 p.
169. Scholz F. Electroanalytical methods. 2<sup>nd</sup> ed. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 345 p.
170. Шаповал В.И., Траненко В.И., Ускова Н.Н., Луговой В.П. Хроновольтамперометрическое исследование окисления O<sup>2-</sup> на стекло-

- углероде в расплаве KCl–NaCl // Укр. хим. журн., 1982. Т. 48, № 8. С. 835–839.
171. Некрасов В.Н., Барбин Н.М., Ивановский Л.Е. Исследование анодного процесса на стеклоуглеродном электроде в расплаве NaCl–KCl–Li<sub>2</sub>O методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала // Расплавы, 1989. № 6. С. 51–58.
172. Шаповал В.И., Делимарский Ю.К., Циклаури О.Г. Осциллополярографическое и хронопотенциометрическое изучение анодных процессов с участием O<sup>2-</sup> в расплаве KCl–NaCl // Укр. хим. журн., 1974. Т. 40, № 7. С. 734–737.
173. Ермаков Д.С. Электрохимическое поведение кальция в калийсодержащих оксидно-хлоридных расплавах: Дис. ... канд. хим. наук. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, 1999.
174. Haarberg G.M., Aalberg N., Osen K.S., Tunold R. Anodic oxidation of dissolved oxides in chloride melts // Proc. 8<sup>th</sup> Int Sump. Molten Salt Chemistry and Technology / Ed. by M.L. Saboungi, H. Kojima, J. Duruz, D. Shores. Honolulu, Hawaii, May 1993. V. 93-9. P. 376–381.
175. Mohamedi M., Borresen B., Haarberg G.M., Tunold R. Anodic behavior of carbon electrodes in CaO–CaCl<sub>2</sub> melts at 1123 K // J. Electrochem. Soc., 1999. V. 146, No. 4. P. 1472–1477.
176. Godo A. Solubility of alkaline-earth oxides in alkaline-earth chloride containing melts // Avh. Inst. Unorg. Kjemii, 1989. No. 59. P. 1–152.
177. Mellor J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. V. 5. [B, Al, Ca, In, Ti, Sc, Ce and earth rare metals]. London: Longman, Green & Co., 1963. 1004 p.
178. Журавлев В.И., Волкович А.В. Получение сплавов со свинцом, цинком и алюминием в кальцийсодержащих расплавах // Тез. докл. X Всероссий. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1992. С. 25–26.
179. Журавлев В.И., Волкович А.В., Жирков Г.Н. Получение сплавов Ca–Zn из хлоридных расплавов // Тез. докл. VII Кольского сем. по физ. химии и электрохимии редких и цветных металлов. Апатиты, 1992. С. 95–96.
180. Журавлев В.И., Волкович А.В., Жирков Г.Н. Процессы при получении сплавов кальция со свинцом в кальцийсодержащих расплавах // Тез. докл. VII Кольского сем. по физ. химии и электрохимии редких и цветных металлов. Апатиты, 1992. С. 40–41.
181. Журавлев В.И., Волкович А.В. Электролитическое выделение щелочно-земельных металлов на жидком алюминиевом катоде // Тез. докл. 3-й Урал. конф. по высокотемпературной физ. химии и электрохимии. Свердловск, 1981. 65 с.
182. Singh S., Balachandra J. Electrowinning of rare earth metals. A review // Trans. SAEST, 1976. V. 11, No. 4. P. 487–497.
183. Aravamuthan V. Research and developmental activities in the of fused electrolysis and electrothermal at central electrochemical research institute, Karaikude. A review // Proc. Indian Nat. Sci. Acad., 1982. V. 48, No. 5. P. 487–496.
184. Miffet I.P., Pham H., Pourcelly G., Rolin M. Electrolytic separation of alkaline -earth metals in the form alloys with other metals // 32<sup>nd</sup> Int. Meet. Int. Soc. Electrochem. Dubrovnik, Cavtat, 1981. Extend. Abstr., 1981. V. 1. P. 279–282.

185. Кривопушкин А.Ф., Волкович А.В., Ничков И.Ф., Лыков В.Д. Поляризация жидкого цинкового катода в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия, содержащего хлорид кальция. М., 1977. 7 с. Рукопись деп. в ВИНТИ АН СССР 17.03.1977. № 1018–77.
186. Волкович А.В., Потапенко О.Г., Семан А.Н., Ничков И.Ф. Анодное поведение кадмия и его сплавов с цинком в эвтектическом расплаве хлоридов калия и лития // Изв. вузов. Цвет. мет., 1975. № 4. С. 152–155.
187. Hesso V. I. G., Hootman H. E., Burris L. I. Diffusivity of uranium in various liquid metal solutions // Electrochem. Technol., 1965. V. 3, No. 9, 10. P. 240–244.
188. Волкович А.В., Кривопушкин А.В., Ничков И.Ф., Костыркин В.В. Электролиз кальцийсодержащих хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов с цинковым и цинк-кальциевыми электродами // Изв. вузов. Цвет. мет., 1979. № 5. С. 61–65.
189. Морачевский А.Г., Черепанова Е.А., Алабышев А.Ф. О диффузии натрия в жидкий свинец // Изв. вузов. Цвет. мет., 1960. № 3. С. 70–73.
190. Кривопушкин А.В. Электролиз стронций и кальцийсодержащих расплавов с жидкими цинковыми электродами. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. УПИ им. С.М. Кирова. Свердловск, 1979.
191. Зайков Ю.П., Сычев А.Г., Зобнин Е.В. Катодные процессы в расплаве хлорида кальция // Расплавы, 1996. № 4. С. 17–23.
192. Зайков Ю.П., Кожевников В.Г. Определение активности кальция в жидком сплаве кальция с медью // Тез. докл. 4-й Урал. конф. по высокотемпературной физ. химии и электрохимии. Свердловск, 1985. Ч. 1. С. 122–123.
193. Смирнов М.В. Остаточные токи и катодный выход по току при электролизе солевых расплавов // Тр. Ин-та электрохимии УрО АН СССР, 1960. С. 3–6.
194. Гребник В.З., Львович Ф.И., Морачевский А.Г. Дифференциальный выход по току при получении сплавов электролизом с жидким катодом // Журн. прикл. хим., 1968. Т. 41. С. 1332.
195. Антипин Л.Н., Важенин С.Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: ГНТИ, 1964. С. 325–328.
196. Делимарский Ю.К., Марков Б.Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: ГНТИ, 1960. С. 257–262.
197. Зайков Ю.П., Чернов А.Н. Анодное растворение медно-кальциевого сплава // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Л.: Наука, 1983. Т. 11. С. 190–192.
198. Шамай Ф.И. Литий и его сплавы. М.: АН СССР, 1952. 45 с.
199. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.: Наука, 1993. С. 231–232.
200. Стрелец Х.Л., Тайц А.Ю., Гуляницкий Б.С. Металлургия магния. М.: ГНТИ, 1960. 282 с.
201. Алабышев А.Ф., Грачев К.Я., Зарецкий С.А., Лантратов М.Ф. Натрий и калий. Л.: Госхимиздат, 1959. 166 с.
202. Зайков Ю.П., Молостов О.Г., Батухтин В.П., Ивановский Л.Е. Герметичный электролизер для получения медно-кальциевого сплава // Расплавы, 1999. № 3. С. 72–79.

203. Зайков Ю.П., Молостов О.Г., Батухтин В.П., Ивановский Л.Е. Использование импульсного тока при получении медно-кальциевого сплава электролизом расплавов // *Расплавы*, 2000. № 1. С. 43–48.
204. Kondo H., Asaki Z., Kond Y. Hydrolysis of fused calcium chloride of high temperature // *Met. Mat. Trans. B*, 1978. V. 9. P. 477–483.
205. Antweiler H.J. Stromungen des electrolien, bei der reduction on der quecksilbertopel electrode // *Z. Electrochem.*, 1939. Bd 45, V. 190.
206. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд-е 2-е, доп. и перераб. М.: ГИФМЛ, 1959. 700 с.
207. Гольштейн С.Л., Путырский В.П. Управление движения в теории импульсного электролиза систем солевой расплав – жидкий металл // *Электрохимия*, 1976. № 4. С. 638.
208. Гольштейн С.Л., Путырский В.П. Уравнение неразрывности в теории импульсного электролиза систем солевой расплав – жидкий металл // *Электрохимия*, 1978. № 12. С. 1887.
209. Ibi N. Zur Kenntniss der Metallabschelding mittels pulsel elektrolyse // *Metalloberflache*, 1979. V. 2. P. 51–59.
210. А.с. № 565961 (СССР). Способ электроосаждения и рафинирования металлов / С.Л. Гольштейн, В.А. Лебедев, И.Ф. Ничков, С.П. Распопин. Опул. в БА, 1977. № 27.
211. Стрелец Х.Л. Электролитическое получение магния. М.: Металлургия, 1973. 336 с.
212. Шестаков В.М. Образование и рост пузырьков, двухфазное течение и массоперенос при электрохимическом выделении хлора в расплавленных солях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. УНЦ АН СССР, Свердловск, 1981.
213. Поляков П.В., Андреев В.Н., Бурнакин В.В. О движении пузырьков хлора, образующихся при электролизе расплавов // *Изв. вузов. Цвет. мет.*, 1976. № 1. С. 37–39.
214. Бегунов А.Н., Кульков В.Н., Скобеев И.К. Размеры пузырей, стекающих с горизонтально расположенного и обращенного вниз анода // *Изв. вузов. Цвет. мет.*, 1977. № 1. С. 66–70.
215. Поляков П.В., Бурнакин В.В., Андреев В.Н. О выделении пузырьков хлора при электролизе расплавленных солей // *Изв. вузов. Цвет. мет.*, 1977. № 1. С. 71–75.
216. Поляков П.В., Шестаков В.М., Бурнакин В.В., Рябухин Ю.М. Образование и рост пузырьков хлора на аноде в расплавленных солях // *Электрохимия*, 1979. Т. 15, № 10. С. 1469–1473.
217. Поляков П.В., Шестаков В.М., Бурнакин В.В., Колесников В. А. Влияние материалов анода на условия зарождения, роста и отрыва пузырьков хлора при электролизе расплавов // Тез. докл. II Всесоюз. сем. по электрохимии тугоплавких и редких металлов. Апатиты, 1978. Рукопись деп. в ВИНТИ 06.02.79. № 502–79.
218. Поляков П.В., Андреев В.Н., Бурнакин В.В., Давыденко А.П. Условия образования и роста газовых пузырьков при анодном выделении хлора в расплавах // *Изв. вузов. Цвет. мет.*, 1977. № 3. С. 58–63.
219. Vogt H. The actual current density of gas-evolving electrodes. Notes on the bubble coverage // *Electrochim. Acta*, 2012. V. 78. P. 183–187.
220. Fouad M.G., Sedahmt G.H. Mass transfer at cylindrical gas evolving electrodes // *Electrochim. Acta*, 1974. V. 19. P. 861–864.

221. Vogt H. Mass transfer at gas evolving electrodes with superposition of hydrodynamic flow // *Electrochim. Acta*, 1978. V. 23. P. 203–205.
222. Поляков П.В., Шестаков В.М., Бурнакин В.В., Шкуренкова Г.П. О переносе у электрода, выделяющего газ при электролизе расплавленных солей // *Электрохимия*, 1980. Т. 16, № 5. С. 685–686.
223. Jansson L.J.J., Barendrecht E. The effect of electrolytic gas evolution on mass transfer at electrodes // *Electrochim. Acta*, 1979. V. 24. P. 693–699.
224. Jansson L.J.J., Hooglang J.G. The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of diffusion layer // *Electrochim. Acta*, 1970. V. 15. P. 1013–1023.
225. Jansson L.J.J., Hooglang J.G. The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of diffusion layer II // *Electrochim. Acta*, 1973. V. 18. P. 543–550.
226. Jansson L.J.J. Mass transfer at gas evolving electrodes // *Electrochim. Acta*, 1978. V. 23. P. 81–86.
227. Укше Е.А., Поляков П.В., Меведецкая Г.А. Динамика магния и хлора при электролизе расплавленных солей // *Журн. прикл. хим.*, 1960. Т. 33, № 10. С. 2279–284.
228. Strenberg S., Marchidan D.J. Uber dei polarisationsspannung des silberchlorides in geschmolznen zustand // *Z. Phys. Chem. (DDR)*, 1961. Bd 248, No. 3, 4. S. 250–255.
229. Drossbah P., Hoff H. Electrochemische untersuchngen an kohleelektroden II. Theoretische untersuchenden // *Electrochim. Acta*, 1966. V. 11. P. 667–678.
230. Drossbah P., Hoff H. Electrochemische untersuchngen an kohleelektroden III. Die uberspannung des chlors // *Electrochim. Acta*, 1966. V. 11. P. 679–686.
231. Drossbah P., Hoff H. Dei uberspannung des clors an graphitelektroden bei der electrolyse geschmolrener chloride // *Electrochim. Acta*, 1969. V. 14. P. 89–100.
232. Укше Е.А., Леонов Л.С. Исследование кинетики разряда ионов хлора в расплавленных хлоридах // *Физическая химия и электрохимия расплавов солей и шлаков*. Киев: Наук. думка, 1969. Ч. 2. С. 263–268.
233. Triaca W.E., Solomons C., Bockris O.M. The mechanism of electrolytic evolution and dissolution of chlorine on graphite // *Electrochim. Acta*, 1968. V. 13. P. 1949.
234. Tunold R., Berge T., Paulsen K.A. The chlorine – carbon electrode in silver chloride melt the temperature range 475–820 °C // *Electrochim. Acta*, 1974. V. 19. P. 477–482.
235. Ветюков М.М., Акгва Ф. Импеданс графитового электрода в расплавленных хлоридах // *Физическая химия и электрохимия расплавов солей и шлаков*. Киев: Наук. думка, 1971. Ч. 2. С. 35–42.
236. Некрасов В.Н. Физическая химия растворов галогенов в галогенидных расплавах. М.: Наука, 1992. 216 с.
237. Некрасов В.Н., Сычев А.Г., Баталов Н.Н., Ивановский Л.Е. Анодное выделение хлора на углеграфитовых электродах в расплавах хлоридов щелочных металлов // *Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 67.
238. Баймаков Ю.В. Анодный эффект при электролизе расплавленных солей // *Химия и электрохимия в металлургии*. М.: Металлургия, 1970. С. 41–45.
239. Машовец В.П., Александров Ю.И. О природе анодного эффекта // *Франко-советский симпозиум по теории электролиза алюминия*. М.: Цветметинформация, 1970. С. 133–147.

240. Сычев А.Г., Баталов Н.Н., Ивановский Л.Е. Анодный эффект в расплавах галогенидов щелочных металлов // Тез. докл. 2-й Урал. конф. по высокотемпературной физ. химии и электрохимии. Свердловск, 1978. С. 35–36.
241. Некрасов В.Н., Сычев А.Г., Баталов Н.Н. Исследование вольтамперных характеристик при анодном выделении галогенов из галогенидных расплавов в режиме анодного эффекта // Тез. докл. 3-й Урал. конф. по высокотемпературной физ. химии и электрохимии. Свердловск, 1981. С. 49–50.
242. Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process. 3<sup>rd</sup> ed. / J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg et al. Dusseldorf: Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 2001. 360 p.
243. Haupin W.E. Electrochemistry of the Hall-Heroult process for aluminum smelting // J. Chem. Education, 1983. V. 60. P. 279–282.
244. Kiszka A., Thonstad J., Eidet T. An impedance study of the kinetics and mechanism of the anodic reaction on graphite anodes in saturated cryolite-alumina melts // J. Electrochem. Soc., 1996. V. 143. P. 1840–1847.
245. Nekrasov V.N., Suzdaltsev A.V., Limanovskaya O.V. et al. Theoretical and experimental study of anode process at the carbon in  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  melts // Electrochim. Acta, 2012. V. 75. P. 296–304.
246. Molten salt chemistry and technology / Ed. by M.L. Sabounji, H. Kojima, J. Duruz et al. // Electrochem. Soc. Proc. Series, Pennington, NJ, 1993. PV 93–9. P. 562.
247. Лебедев В.А., Сальников В.И., Тарабаев М.В. и др. Изучение кинетики и механизма процессов на графитовом аноде в расплаве  $\text{CaO-CaCl}_2$  // Журн. прикл. хим., 2007. Т. 80. С. 1462–1466.
248. Дубовцев А.Б., Зайков Ю.П., Барбин Н.М. и др. Анодная поляризация керамического электрода в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  // Тез. докл. VI Кольского сем. по электрохимии редких и цветных металлов. Апатиты, 1989. С. 95–96.
249. Беляев А.И., Студенцов Я.Е. Электролиз глинозема с негоряемыми электродами из окислов // Легкие металлы, 1973. № 3. С. 17–24.
250. Баймаков Ю.В., Баташов К.П., Евлинников Л.М., Бухтендер А.И. Изучение анодов из окислов железа и меди при электролизе криолит-глиноземных расплавов // Тр. Ленингр. индустр. ин-та. Металлургия, 1938. Вып. 1. С. 57–80.
251. Беляев А.И. Электролиз глинозема с негоряемыми анодами из феррита // Легкие металлы, 1938. № 1. С. 7–20.
252. Galasiu I., Galasiu R., Thonstad J. Inert anodes for aluminium electrolysis. Dusseldorf: Aluminium-Varlag, 2007.
253. Tarcy G.P. Corrosion and passivation of cermet inert in cryolite-type electrolytes // Light Metals, 1986. P. 309–320.
254. Патент WO8102027. Cell with cermet anode for fused salt electrolysis / J.J. Duruz, J.P. Derivaz. 1980.
255. Патент US6162334 (США). Inert anode containing base metal and noble metal useful for the electrolytic production of aluminum / S.P. Ray, X. Liu. 2000.
256. Патент US4491510 (США). Monolithic composite electrode for molten salt electrolysis / J.M. Clark, D.R. Secrist. 1983.
257. Патент EP0120982 (Европа). Non-consumable electrode, process of producing and use in producing aluminum / J.M. Clark, D.R. Secrist. 1983.

258. Патент RU2251591 (Россия). Керметный инертный анод, используемый при электролитическом получении металлов в ванне электролитической ячейки Холла / S.P. Ray, X. Liu, D.A. Weirauch Jr. 2000.
259. Ray S.P. Inert anodes for Hall cell // *Light Metals*, 1986. P. 287–298.
260. Sadoway D.R. Inert anodes for the Hall-Heroult cell: The ultimate materials challenge // *JOM*, 2001. V. 53, No. 5. P. 34–35.
261. Лайнер Ю.А., Лякишев Н.П., Алымов М.И. и др. Разработка и синтез инертных анодов для алюминиевой промышленности // *Изв. вузов. Цвет. мет.*, 2004. № 3. С. 50–59.
262. Windisch Ch.F. jr. An electrochemical impedance study on cermet anodes in alumina-saturated cryolite // *J. Electrochem. Soc.*, 1971. V. 138. P. 2027–2029.
263. Thonstad J., Olsen E. Nickel-ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis. Pt I // *J. Appl. Electrochem.*, 1999. V. 29. P. 293–299.
264. Thonstad J., Olsen E. Nickel-ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: Pt II // *J. Appl. Electrochem.*, 1999. V. 29. P. 301–311.
265. Патент RU2291915C1 (Россия). Оксидный материал для несгораемых анодов алюминиевых электролизеров / А.М. Абакумов, Е.В. Антипов, А.Г. Борзенко. 2005.
266. Pawlek R.P. Inert anodes: an update // *Proc. Tech. sessions pres. by the TMS Aluminum Committee at the 131<sup>st</sup> TMS Ann. Meet. Seattle; Washington, Feb. 17–21, 2002*. P. 069.
267. Ковров В.А., Шуров Н.И., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Характер и причины коррозионного разрушения неуглеродных анодов для электролиза криолит-глиноземного расплава // *Изв. вузов. Цвет. мет.*, 2009. № 5. С. 46–54.
268. Yang J., Hryn J.N., Davis B.R. et al. New opportunities for aluminum electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system // *Proc. TMS Ann. Meet. & Exhibition. Charlotte, North Carolina, March 14–18, 2004*. P. 321–326.
269. Zaikov Yu.P., Khramov A.P., Kovrov V.A. et al. Electrolysis of aluminum in the low melting electrolytes based on potassium cryolite // *TMS Ann. Meet. & Exhibition. New Orleans, Louisiana, USA, March 9–13, 2008*. P. 505–508.
270. Kovrov V.A., Khramov A.P., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. Oxygen evolving anodes for aluminum electrolysis // *ECS Transactions*, 2009. V. 16, No. 39. P. 7–17.
271. Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. et al. Studies on the oxidation rate of metallic inert anodes by measuring the oxygen evolved in low-temperature aluminium electrolysis // *J. Appl. Electrochem.*, 2011. V. 41. P. 1301–1309.
272. Tkacheva O., Hryn J., Spangenberg J. et al. Operating parameters of aluminum electrolysis in a  $\text{KF-AlF}_3$  based electrolyte // *Proc. Tech. sessions pres. by the TMS Aluminum Committee at the TMS 2012 Ann. Meet. & Exhibition. Orlando, Florida, USA, March 11–15, 2012*. P. 675–680.
273. Helle S., Tresse M., Davis B. et al. Mechanically alloyed Cu–Ni–Fe–O-based materials as oxygen-evolving anodes for aluminum electrolysis // *J. Electrochem. Soc.*, 2012. V. 159. P. E62–E68.
274. Galasiu R., Galasiu I., Comanescu I.  $\text{SnO}_2$ -based inert anodes for aluminium electrolysis. Pt I–III // *Proc. VIII Al Symp. Sept. 25–27, 1995. Slovakia, Ziar nad Hronom – Donovaly*. P. 55–71.



275. Zin Y.X., Thonstad J. Oxygen on  $\text{SnO}_2$ -based anodes in  $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  melts. Electrostatic effect of doping agents // *Electrochim. Acta*, 1983. V. 28. P. 113–116.
276. Haiming X., Yexiang Z. Анодный процесс на электроде из  $\text{SnO}_2$  при электролизе криолит-глиноземных расплавов // *Nonferrous Metals*, 1986. V. 38, No. 4. P. 57–62.
277. Xue J., Qiu Zh. Инертные электроды при электролизе криолит-глиноземных расплавов // *Nonferrous Metals*, 1989. V. 40, No. 4. P. 55–59.
278. Thonstad J., Liu Y.X., Jarek S. Overvoltage on inert anode materials in cryolite melts // *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Light Metals Meet. Leoben; Viena*, 1987. P. 150–154.
279. Wang H., Liu Y., Xiao H. Studies on  $\text{SnO}_2$ -based inert anode in aluminum electrolysis // *J. Cent. South Inst. Metal.*, 1988. V. 19, No. 6. P. 636–641 (in Chinese).
280. Xiao H., Hovland R., Rolseth S., Thonstad J. Studies on the corrosion and behavior of inert Anodes in aluminum electrolysis // *Met. Mat. Trans. B*, 1996. V. 27. P. 185–193.
281. Vasiliev S.Yu., Laurinavichute V.K., Antipov E.V. et al. Microstructural aspects of the degradation behavior of  $\text{SnO}_2$ -based anodes for aluminum electrolysis // *J. Electrochem. Soc.*, 2010. V. 157. P. C178–C186.
282. Keller R., Jarrett N. New materials – new approaches in aluminum electrolysis // *Aluminum*, 1983. V. 59, No. 6. P. 436–437.
283. Ахмедов С.Н., Попова Н.М. Об использовании инертных анодов при электролизе алюминия // *Цвет. мет.*, 1983. № 10. С. 41–43.
284. Billehaug K., Oye H.A. Enert electroden in Hall-Heroult zellen // *7 Int. Leichtmetalltagung. Leoben; Wien*, 1981. S. 250–252.
285. Thonstad J. Molten salt electrolysis. Future trends // *Rapp. Ingenjor – svenskapsacad*, 1984. No. 274. P. 26–43.
286. Thonstad J. Anodic overvoltage on platinum in cryolite-alumina melts // *Electrochim. Acta*, 1968. V. 13. P. 449–456.
287. Robert E., Olsen J.E., Danek V. et al. Structure and thermodynamics of alkali fluoride – aluminum fluoride – alumina melts. Vapor pressure, solubility and Raman spectroscopic studies // *J. Phys. Chem. B*, 1997. V. 101. P. 9447–9457.
288. Picard G.S., Bouyer F.C., Leroy M. et al. Structures of oxyfluoroaluminates in molten cryolite-alumina mixtures investigated by DFT-based calculations // *J. Mol. Struct.*, 1996. V. 368. P. 67–80.
289. Дубовцев А.Б., Зайков Ю.П., Барбин Н.М. и др. Керамические оксидные полупроводники и их использование для электролиза расплавов // *Тез. докл. VI Междунар. конф. по химии твердого тела. Одесса: Наук. думка*, 1990. 114 с.
290. Дубовцев А.Б., Зайков Ю.П., Барбин Н.М. и др. Применение оксидных электродов в качестве инертных анодов для электролиза оксидно-галогенидных расплавов // *Расплавы*, 1991. № 3. С. 269–273.
291. Дубовцев А.Б., Барбин Н.М., Зайков Ю.П., Ивановский Л.Е. Вольтамперометрическое изучение анодного процесса на электроде  $\text{NiO-Li}_2\text{O}$  в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  // *Тр. Всесоюз. шк. по электрохимии. Свердловск: УНЦ АН*, 1991. С. 151–152.
292. Взаимодействие некоторых оксидов и композиций на их основе с хлоридно-оксидным расплавом / А.Б. Дубовцев, В.П. Батухтин, О.В. Чемезов и др. М., 1991. 14 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 30.09.91. № 3848–В91.



293. Получение керамики на основе оксида никеля / Ю.П. Зайков, А.Б. Дубовцев, Е.Ю. Зайнуллина и др. М., 1991. 12 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 30.09.91. № 3847–В91.
294. 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.
295. 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.
296. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: МИР, 1975. 396 с.
297. Дубовцев А.Б. Процессы, протекающие на аноде из оксида никеля при электролизе расплава  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ : Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 1992.
298. Степанов Г.К., Трунов А.М. Электропроводность системы  $\text{NiO--Li}_2\text{O}$  в интервале температуры от 20 до 900 °С // Докл. СО АН СССР, 1991. № 6. С. 67–70.
299. Чергинец В.Л. О работе некоторых кислородных электродов в расплаве эвтектики  $\text{NaCl--KCl}$  при 937 К // Расплавы, 1991. № 1. С. 62–65.
300. Шаповал В.И., Василенко В.А. Диффузия ионов кислорода к платиновому аноду в расплаве  $\text{KCl--LiCl}$  // Укр. хим. журн., 1974. Т. 40, № 8. С. 868–871.
301. Deanhardt M.L., Stern K.H. Voltammetric and chronopotentiometric studies of  $\text{Na}_2\text{O--NaCl}$  melts // J. Electrochem. Soc., 1980. V. 127. P. 2600–2603.
302. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965. 388 с.
303. Фролов А.В., Зайков Ю.П., Храмов А.П., Батухтин В.П. Стационарная поляризация оксидного анода  $\text{NiO--Li}_2\text{O}$  в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$  // Тез. докл. 11-й Урал. конф. по электрохимии распл. и твердых электролитов. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 1998. Т. 1. С. 233.
304. Вохмяков А.М., Десятник В.Н., Катышев С.Ф. и др. Исследование некоторых физико-химических свойств расплавов  $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$  // Физико-химические исследования металлургических процессов: Тр. вузов РФ, 1974. Вып. 2. С. 70–75.
305. Zaikov Y.P., Khramov A.P., Frolov A.V. et al. Investigation of interaction of oxygen with halide melt // Adv. in Molten Salts: from structural aspects to waste processing: Proc. Europ. Res. Conf. on Molten Salts, June 27–July 3, 1998. Porquerolles Island, France. N.Y.: Begell House, Inc., 1999. P. 208–211.
306. Zaikov Y.P., Khramov A.P., Frolov A.V. et al. Investigation of interaction of oxygen with halide melt // J. High Temp. Mat. Proc., 2002. V. 6(2).
307. 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.
308. Kilby K.T., Jiao Sh., Fray D.J. Current efficiency studies for graphite and  $\text{SnO}_2$ -based anodes for the electro-deoxidation of metal oxides // Electrochim. Acta, 2010. V. 55. P. 7126–7133.
309. Yin H., Gao L., Zhu H. et al. On the development of metallic inert anode for molten  $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$  System // Electrochim. Acta, 2011. V. 56. P. 3296–3302.

310. Threadgill W.D. Preparation of metallic calcium by electrolysis of calcium oxide dissolved in molten calcium chloride // J. Electrochem. Soc., 1964. V. 111. P. 1408–1411.
311. Novack N. Untersuchungen zur schmelzflub-elektrolyse von calcium fluorid an graphit-elektroden bei 1450 °C // Chemiker – Zeitung, 1983. V. 107, Iss. 4. S. 129–130.
312. Проценко А.В., Кирюха А.С., Поярков И.Ф. Электроосаждение кальция из расплавов нитрата кальция и калия // Журн. прикл. хим., 1985. Т. 58, № 7. С. 1637–1638.
313. Барбин Н.М., Некрасов В.Н., Ивановский Л.Е. Изучение равновесия реакции  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$  в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах // Расплавы, 1987. № 2. С. 108–111.
314. Некрасов В.Н., Барбин Н.М., Ивановский Л.Е. Влияние карбонатного равновесия в оксидно-хлоридном расплаве на характер анодного процесса на углеродном электроде // Тез. докл. VI Кольского сем. по электрохимии редких и цвет. металлов. Апатиты, 1989. С. 84–85.
315. Некрасов В.Н., Барбин Н.М., Ивановский Л.Е. Влияние оксидных примесей в хлоридном электролите на процесс анодного выделения хлора на стеклоуглеродном электроде // Расплавы, 1993. № 1. С. 32–37.
316. Барбин Н.М., Некрасов В.Н., Ивановский Л.Е. Вольтамперометрическое изучение анодного процесса на стеклоуглеродном электроде в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--KCl--CaO}$  // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987. Т. 2. С. 49–50.
317. Барсегян Г.Л. Получение кальция электрохимическим разложением его окиси // Науч.-исслед. ин-т техн.-экон. исслед. Гос. ком. хим. пром-ти при Госплане СССР, 1964. Вып. 12. С. 15.
318. Проценко В.М., Абрамов В.Я., Иванов А.И. Исследование процесса науглероживания электролита и образование пены при электролизе расплава хлорида кальция. Моск. ин-т стали и сплавов, 1987. 12 с. Рукопись деп. в ОНИИТЭ хим. Черкассы, 09.02.87. № 105–хп1987.
319. Зайков Ю.П., Зотин И.В., Ивановский Л.Е. Коэффициенты диффузии нитрид-ионов в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}_3\text{N}_2$ . Институт электрохимии УрО АН СССР. Свердловск, 1989. 12 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 18.04.89. № 2518–В89.
320. Зайков Ю.П., Зотин И.В., Ивановский Л.Е., Сычев А.Г. Исследование катодных процессов в кальцийсодержащих хлоридно-нитридных расплавах. Институт электрохимии УрО АН СССР. Свердловск, 1989. 18 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 18.04.89. № 2519–В89.
321. Некрасов В.Н., Захаров В.В., Ивановский Л.Е., Мионов В.С. Растворимость азота в расплавах хлоридов щелочных металлов. Институт электрохимии УрО АН СССР. Свердловск, 1980. 12 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 12.08.80. № 3571–80.
322. Захаров В.В., Некрасов В.Н., Ивановский Л.Е. Оценка коэффициентов диффузии азота в расплаве хлористого калия // Тез. докл. Науч. сем. по хим. реакциям и технологическим процессам в распл. электролитах. Пермь, 1980. С. 51.
323. Зотин И.В., Зайков Ю.П., Ивановский Л.Е. Растворимость нитрида кальция в расплавах  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$  // Расплавы, 1989. № 1. С. 102–103.

324. Зотин И.В., Зайков Ю.П., Ивановский Л.Е. Изучение хлоридно-нитридных расплавов кальция методом ЭДС // Расплавы, 1989. № 6. С. 114–117.
325. Bonomi A., Hadat M., Breda F. Electrochemical studies on ionic nitride solution in molten salts // J. Electrochem. Soc., 1979. V. 126. P. 248–251.
326. Делимарский Ю.К., Грищенко В.Ф., Гародынский А.В. Изучение реакций, происходящих при электролизе расплавленных карбонатов // Укр. хим. журн., 1965. Т. 31, вып. 1. С. 32–37.
327. Делимарский Ю.К., Гародынский А.В., Грищенко В.Ф. Катодное выделение углерода из расплавленных карбонатов // Докл. АН СССР, 1964. Т. 156, № 3. С. 650–651.
328. Казанцев Г.Ф., Розанов И.Г. Черноголов А.И. Методика исследования теплового баланса электролизера для получения металлов и условий формирования гарниссажа // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Л.: Наука, 1983. Т. 2. С. 90–92.
329. Повх И.Л., Капуста А.Б., Чекин Б.В. Магнитная гидродинамика в металлургии. М.: Металлургия, 1974.
330. Быков А.С., Востряков А.А. Влияние углерода и легирующих элементов на стойкость стали в расплавах Cu–Ca // Кинетика обменных взаимодействий и термодинамические свойства металлургических расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 66–69.
331. Быков А.С., Востряков А.А. Взаимодействие стали со сплавами Cu–Ca // Тез. докл. 5-го Всесоюз. сов. по структуре и свойствам металлов и шлаковых расплавов. Свердловск, 1983. Ч. II. С. 421–423.
332. Востряков А.А., Быков А.С., Лепинских Б.М. Коррозия стали в сплавах Cu–Ca // Защита металлов, 1981. № 4. С. 463–465.
333. Материаловедение: Учеб. для высш. учеб. заведений. Изд. 2-е / Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
334. Вегст К., Вегст М. Ключ к сталям / Под ред. Э.Ю. Колпишона. СПб.: Профессия, 2006. 724 с.
335. Bonomi A., Parodi M., Gentaz C. Iron carburization in a calcium carbide molten salt solution // J. Appl. Electrochem., 1976. V. 6. P. 59–65.
336. Shurov N.I., Anfinogenov A.I., Chebykin V.V. et al. The synthesis of borides, carbides and silicides of refractory metals in ionic-electronic melts // Proc. NATO Adv. Research Workshop on Refractory Metals in Molten Salts / Ed. by D.H. Kerridge, E.G. Polyakov. Apatity, Russia, Aug. 12–17, 1997. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1998. V. 53. P. 81–86.
337. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Чебыкин В.В. и др. Синтез карбидов тугоплавких металлов в солевых расплавах // Расплавы, 2003. № 1. С. 76–83.
338. Шуров Н.И., Анфиногенов А.И., Чебыкин В.В. и др. Массоперенос *d*-металлов в ионно-электронных расплавах // Расплавы, 2002. № 1. С. 28–33.
339. Анфиногенов А.И., Шуров Н.И., Чебыкин В.В. и др. Получение диффузионных металлических покрытий в ионно-электронных расплавах // Вестн. УГТУ–УПИ. Сер. хим., 2004. № 14(44). С. 9–12.
340. Fray D.J. Aspects of technology transfer // Met. Mat. Trans. B, 2000. V. 31. P. 1153–1162.
341. Chen G.Z., Fray D.J. Understanding the electro-reduction of metal oxides in molten salts // Proc. TMS Ann. Meet. & Exhibition. Charlotte, North Carolina, March 14–18, 2004. P. 881–886.

342. Ward R.G., Hoar T.P. // Jap. Inst. Met., 1961. V. 90. P. 6–12.
343. Okabe T.H., Nakamura M., Oishi T., Ono K. Electrochemical deoxidation of titanium // Met. Mat. Trans. B, 1993. V. 24. P. 449–455.
344. Suzuki R.O., Aizawa M., Ono K. Calcium-deoxidation of niobium and titanium in Ca-saturated  $\text{CaCl}_2$  molten salt // J. Alloys Compounds, 1999. V. 288. P. 173–182.
345. Han S.-M., Lee Y.-S., Park J.-H. et al. Deoxidation thermodynamics of  $\beta$ -titanium by Ca– $\text{CaCl}_2$  and Ca– $\text{CaF}_2$  fluxes // Mat. Trans., 2009. V. 50. P. 215–218.
346. Oki T., Inoue H. Reduction of titanium dioxide by calcium in hot cathodes // Mem. Faculty Eng., Nagoya University, 1967. V. 19(1). P. 164–166.
347. Sharma R.A., Seefurth R.N. Metallothermic reduction of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  with Ca in  $\text{CaCl}_2$ –NaCl melts // J. Electrochem. Soc., 1988. V. 135. P. 66–71.
348. Zaikov Yu.P., Khramov A.P., Batukhtin V.P. et al. Production of tantalum by electrolysis of oxohalide melt with oxide anodes // Proc. NATO Adv. Research Workshop on Refractory Metals in Molten Salts / Ed. by D.H. Kerridge, E.G. Polyakov. Apatity, Russia, Aug. 12–17, 1997. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1998. V. 53. P. 197–203.
349. Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. Calciothermic reduction of titanium oxide in molten  $\text{CaCl}_2$  // Met. Mat. Trans. B, 2003. V. 34. P. 287–295.
350. Alexander D.T.L., Schwandt C., Fray D.J. The electro-deoxidation of dense titanium dioxide precursors in molten calcium chloride giving a new reaction pathway // Electrochim. Acta, 2011. V. 56. P. 3286–3295.
351. Wang B., Liu K., Chen J. Reaction mechanism of preparation of titanium by electro-deoxidation in molten salt // Trans. Nonferr. Met. Soc. China, 2011. V. 21. P. 2327–2331.
352. Hu D., Chen G.Z. Electrochemical near-net-shape production via the FFC Cambridge process // ECS Trans., 2012. V. 50(11). P. 29–37.
353. Peng J., Li G., Chen H. et al. 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.
354. Cho S.K., Fan F.F., Bard A.J. Formation of a silicon layer by electroreduction of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles in  $\text{CaCl}_2$  molten salt // Electrochim. Acta, 2012. V. 65. P. 57–63.
355. Yan X.Y., Fray D.J. Electrochemical studies on reduction of solid  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in molten  $\text{CaCl}_2$ –NaCl eutectic II. Cathodic processes in electrodeoxidation of solid  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  // J. Electrochem. Soc., 2005. V. 152. P. E308–E318.
356. Yan X.Y., Fray D.J. Direct electrolytic reduction of solid alumina using molten calcium chloride-alkali chloride electrolytes // J. Appl. Electrochem., 2009. V. 39. P. 1349–1360.
357. Тарабаев М.В. Электrolитическое восстановление титана из оксидного сырья в расплаве хлорида кальция: Дис. ... канд. техн. наук. УГТУ–УПИ им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина. Екатеринбург, 2008.
358. Лебедев В.А., Сальников В.И., Сизиков И.А., Рымкевич Д.А. Механизм и кинетика процессов на катоде из  $\text{TiO}_2$  в расплаве  $\text{CaCl}_2$ –CaO // Журн. прикл. хим., 2007. Т. 80, вып. 9. С. 1467–1472.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Глава 1. Свойства кальция и его неорганических соединений</b> .....	4
1.1. Физические свойства кальция .....	4
1.2. Химические свойства кальция и его неорганических соединений ..	6
1.3. Электрохимический метод получения кальция. История развития ...	16
1.4. Сплавы кальция. Термодинамика, методы получения, свойства и применение .....	20
1.4.1. Сплавы Ca–Pb .....	21
1.4.2. Сплавы Ca–Al .....	36
1.4.3. Сплавы Ca–Cu .....	41
1.4.4. Проблема выбора жидкометаллического катода для электроосаждения кальция из расплавленных солей .....	51
1.5. Техническое применение кальция .....	53
<b>Глава 2. Физико-химические свойства хлорида кальция и расплавов на его основе</b> .....	55
2.1. Свойства безводного хлорида кальция .....	55
2.2. Получение обезвоженного $\text{CaCl}_2$ для электролиза .....	56
2.3. Система $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ .....	58
2.4. Система $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ .....	60
2.5. Система $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ .....	64
2.6. Система $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$ .....	67
2.7. Растворимость $\text{CaO}$ в смешанных расплавах $\text{CaCl}_2\text{--MeCl}$ .....	69
2.8. Растворимость $\text{CaO}$ в расплавах хлоридов щелочных металлов и их смесей .....	73
<b>Глава 3. Растворимость кальция в <math>\text{CaCl}_2</math> и расплавленных смесях на его основе</b> .....	76
3.1. Растворимость кальция в собственном хлориде .....	77
3.2. Растворимость кальция в расплаве $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ .....	85
3.3. Растворимость кальция в расплавах $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ .....	86
3.4. Растворимость кальция в расплавах $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ и $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ .....	87
3.5. Форма существования кальция в собственном хлориде .....	88
<b>Глава 4. Электродные процессы, протекающие при получении кальция и его сплавов из хлоридных расплавов</b> .....	92
4.1. Катодные процессы, протекающие на индифферентных электродах ..	92
4.2. Ионизация кислорода на платине в расплаве $\text{CaCl}_2$ .....	98
4.3. Электродные процессы, протекающие при получении сплавов с кальцием .....	102

4.4. Выход по току при получении сплавов .....	107
4.5. Анодные процессы, протекающие при выделении хлора на углеродных электродах .....	113
4.6. Анодные процессы, протекающие на углеродных электродах в расплавах $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ .....	119
4.7. Анодные процессы, протекающие на металлических, оксидных и металл-оксидных электродах .....	121
<b>Глава 5. Новые технологии получения кальция электролизом расплавленного <math>\text{CaCl}_2</math> .....</b>	<b>138</b>
5.1. Влияние примесей на электродные процессы .....	139
5.2. Электродные процессы, протекающие при электрохимическом получении кальция анодным растворением медно-кальциевого сплава .....	146
5.3. Гарнисажный электролизер .....	154
5.4. Электролизер с устройством для извлечения кальция в твердом состоянии .....	156
5.5. Электролизер с устройством для непрерывного извлечения кальция в жидком состоянии .....	162
5.6. Опытный электролизер на 12–15 кА .....	163
5.7. Биполярный электролизер .....	165
<b>Глава 6. Новые области применения растворов <math>\text{Ca--CaCl}_2</math> .....</b>	<b>167</b>
6.1. Применение растворов $\text{Ca--CaCl}_2$ в качестве активных транспортных сред для синтеза порошков и покрытий .....	167
6.2. Использование расплавов $\text{Ca--CaCl}_2$ , $\text{Ba--BaCl}_2$ и их смесей с $\text{NaCl}$ или $\text{KCl}$ для электрохимического восстановления оксидов .....	168
6.2.1. Анализ химических и электрохимических процессов в I группе ..	170
6.2.2. Анализ химических и электрохимических процессов во II группе .....	171
<b>Список литературы .....</b>	<b>176</b>

*Научное издание*

**Юрий Павлович Зайков  
Николай Иванович Шуров  
Андрей Викторович Суздальцев**

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ КАЛЬЦИЯ**

Рекомендовано к изданию ученым советом  
Института высокотемпературной электрохимии  
и президиумом УрО РАН

Редактор **М.О. Тюлюкова**  
Технический редактор **Е.М. Бородулина**  
Корректор **Г.Н. Старкова**  
Компьютерная верстка **А.В. Баталовой**  
Дизайн обложки **Т.О. Турыгиной**

ISBN 978-5-7691-2350-4



9 785769 123504

НИСО УрО РАН № 1(13)–26. Подписано в печать 12.08.13.  
Формат 60×84 1/16. Бумага типографская. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 12,5. Уч.-изд. л. 14. Тираж 400 экз.  
Заказ

Оригинал-макет подготовлен в РИО УрО РАН.  
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

Отпечатано в типографии  
«Уральский центр академического обслуживания».  
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.



