
УДК [546.311'131:546.831.4'131]:544.623

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАХЛОРИД ЦИРКОНИЯ

© 2025 г. А. Б. Салилев*, А. М. Потапов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137 Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20

*E-mail: salyulev@mail.ru

Поступила в редакцию: 18.03.2025

После доработки: 20.03.2025

Принята к публикации: 25.03.2025

Дан обзор имеющихся экспериментальных данных (как наших, так и других исследователей) по электропроводности $ZrCl_4$ -содержащих солевых расплавов, для которых давление насыщенных паров $ZrCl_4$ над ними $P \leq 1$ атм. Эти расплавы имеют существенный потенциал практического применения. Такие смеси делятся на высокотемпературные, с концентрацией 0–30 мол. % $ZrCl_4$, и на низкотемпературные, с более узким содержанием $ZrCl_4$ 50–75 мол. %. Установлено, что электропроводность всех расплавленных $ZrCl_4$ -содержащих смесей возрастает при повышении температуры, уменьшении концентрации тетрахлорида циркония и при замене расплава соли-растворителя в ряду от $CsCl$ к $LiCl$. Полученные экспериментальные данные обобщены и обсуждены с учетом имеющихся сведений о структуре расплавленных смесей. Электропроводность высокотемпературных расплавов $MCl-ZrCl_4$ (0–30 мол. % $ZrCl_4$; M – щелочной металл), находится в пределах 0.6–3.1 См/см, что значительно выше, чем у легкоплавких расплавленных смесей тех же хлоридов (0.1–0.5 См/см) с высоким содержанием $ZrCl_4$ (55–75 мол. %). Установлено, что использование низкоплавких солевых растворителей, например, эвтектики $LiCl-KCl$, позволяет на сотни градусов расширить диапазон существования $ZrCl_4$ -содержащих расплавов в сторону более низких температур и давлений насыщенных паров при достаточно высоких величинах электропроводности (0.9–2.8 См/см). Это дает дополнительные преимущества для организации различных технологических процессов.

Ключевые слова: $ZrCl_4$, электропроводность, расплавленные соли, хлориды щелочных металлов

DOI: 10.31857/S0235010625020076

ВВЕДЕНИЕ

Метод хлорирования циркониевых концентратов является одним из основных в технологии получения циркония. Он позволяет извлекать из перерабатываемого сырья цирконий в виде тетрахлорида — в форме, удобной для его дальнейшей переработки металлотермическим или электролитическим методами [1–5]. Металлический Zr производят электролизом $ZrCl_4$ -содержащих расплавленных солей. Для совершенствования и разработки новых технологических процессов нужны сведения об электропроводности растворов тетрахлорида циркония в расплавлен-

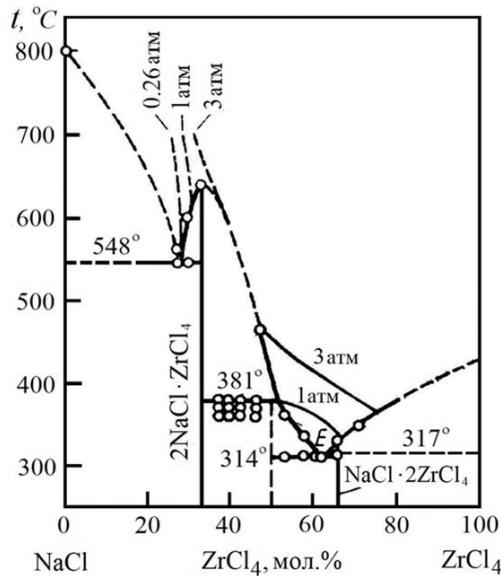


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы NaCl–ZrCl₄ [7, 13].

ных хлоридах щелочных металлов. Электропроводность является одним из важных свойств, которые нужно знать для грамотной организации электролитических процессов, протекающих в солевых расплавах, в частности, при получении и рафинировании металлического циркония и его отделения от гафния и других примесей.

Тетрахлорид циркония является высоко реакционноспособным и легколетучим веществом, поэтому его растворы в расплавленных хлоридах щелочных металлов во многих случаях имеют давление насыщенных паров выше атмосферного даже при температурах ликвидуса [1–9]. Это осложняет исследование и технологическое применение таких расплавов. Однако в системах MCl–ZrCl₄ (где M – щелочной металл) имеются по две концентрационные области, лежащие вблизи эвтектик, в которых давление паров тетрахлорида остается ниже атмосферного. Это – высокотемпературная область в диапазоне концентраций 0–30 мол. % ZrCl₄, и низкотемпературная, в районе 55–75 мол. % ZrCl₄. Низкотемпературная область более узкая и более богата тетрахлоридом [1–8]. Подробнее это мы уже обсуждали в [10]. Эвтектики разделены между собой конгруэнтно плавящимися двойными соединениями вида M₂ZrCl₆. Пример диаграммы состояния одной из таких систем дан на рис. 1.

Использование в качестве растворителя для летучего ZrCl₄ бинарных расплавленных смесей или эвтектик хлоридов щелочных металлов дает возможность понизить температуру проведения технологических процессов, иногда значительно (на сотни градусов), и уменьшить давление паров тетрахлорида над расплавами [1–8].

Ранее в серии экспериментальных работ нами была измерена электропроводность как низко- так и высокотемпературных растворов с ZrCl₄ в расплавах хлоридов различных щелочных хлоридов LiCl, NaCl, KCl, CsCl и некоторых из их смесей, включая эвтектику LiCl–KCl [10–14]. В настоящей работе дается сопоставление полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения электропроводности использовали оригинальные кварцевые ячейки капиллярного типа специальной конструкции с платиновыми или вольфрамовыми электродами для исследования высоко- или низкотемпературных расплавов, соответственно. Для снижения отгонки паров легколетучего $ZrCl_4$ из расплавленных смесей токоподводы измерительных ячеек уплотняли или фарфоровыми соломками, плотно прилегающими к кварцевым стенкам [10, 15], или с помощью спая кварц–вольфрам [11]. Сопротивление расплавленных или гетерогенных (расплав + кристаллы) смесей фиксировали с помощью моста переменного тока Р-5058 на частоте 10 кГц, а температуру – Pt/Pt-Rh термопарой. В опытах использовали соли, дополнительно очищенные перегонкой и/или зонной перекристаллизацией, из которых готовили смеси заданных составов. Подробнее описание конструкции кондуктометрических ячеек, методик проведения измерений, а также подготовки солей приведено в наших работах [10–15].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расплавы хлоридов щелочных металлов являются одними из наиболее распространенных солей-растворителей с преобладающим кулоновским взаимодействием между частицами. Они содержат короткоживущие (со временем жизни $\sim 10^{-12}$ с) автокомплексные хлоридные анионы $MCl_{n}^{(n-1)-}$ (с $n \approx 4-6$) и элементарные катионы M^+ во второй координационной сфере [16–18]. Величины электропроводности

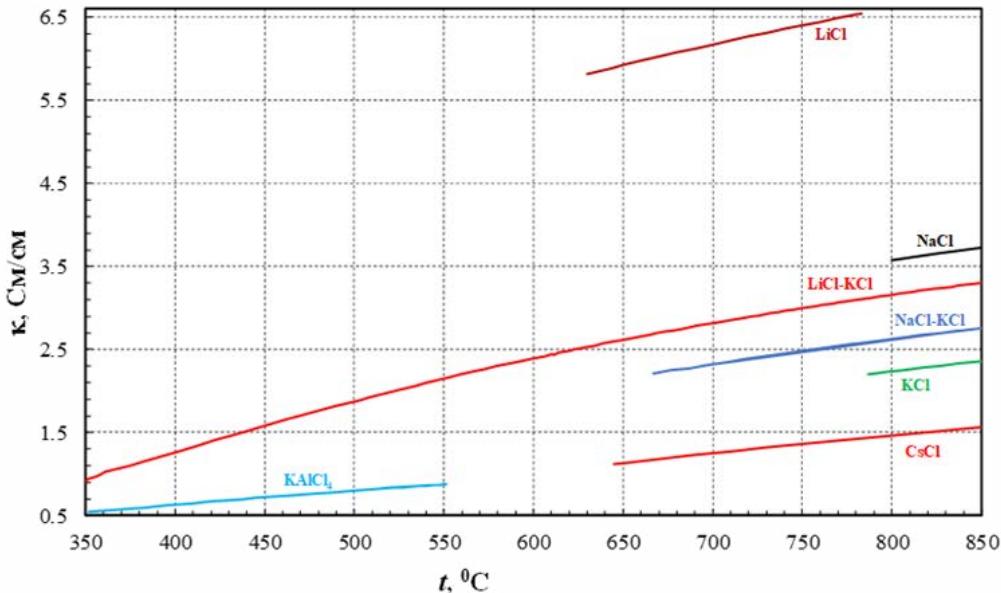


Рис. 2. Политермы электропроводности расплавов чистых солей-растворителей (без добавок $ZrCl_4$) [15, 19–23].

проводности расплавов хлоридов различных щелочных металлов и их смесей существенно отличаются друг от друга, возрастая в ряду от CsCl к LiCl (рис. 2). Это обусловлено различными подвижностями щелочных катионов, находящихся во вторых координационных сферах координационных сферах, вносящих основной вклад в перенос заряда [16]. Наибольшей электропроводностью обладают расплавы с наиболее мелкими (и подвижными) щелочными катионами (Li^+).

Индивидуальный тетрахлорид циркония, напротив, образует молекулярный расплав, состоящий из молекул ZrCl_4 и Zr_2Cl_8 [24, 25]. Он существует только в довольно узком интервале температур (710–778 К), имеет высокое давление насыщенных паров (22–58 атм [2, 4]) и очень низкую электропроводность ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ См/см) [26, 27].

При взаимодействии с хлоридами щелочных металлов тетрахлорид циркония выступает в качестве мощного комплексообразователя, поскольку ионный потенциал Zr^{4+} ($4/0.072 = 55.6$ нм⁻¹) значительно превышает ионные потенциалы всех щелочных катионов (например, $\text{Li}^+ - 1/0.059 = 16.9$ нм⁻¹; $\text{Cs}^+ - 1/0.167 = 5.99$ нм⁻¹) [28]. В результате этого в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов легколетучий тетрахлорид циркония удерживается при повышенных температурах в составе прочных комплексных анионов ZrCl_6^{2-} (в растворах с его концентрациями до 33 мол. %), а также $\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$. (ZrCl_5^-) и Zr_2Cl_9^- – в растворах с еще большими содержаниями ZrCl_4 [25, 29, 30], вытесняя щелочные катионы во вторые координационные сферы. Такие расплавленные смеси, содержащие ионизированные комплексные группировки Zr(IV) , имеют меньшее давление насыщенных паров, по сравнению с индивидуальным ZrCl_4 , и более высокую (на 3–4 порядка, рис. 3–6) электропроводность.

Высокотемпературные гладкие участки полимер на этих рисунках соответствуют электропроводности гомогенных расплавленных смесей. Изломы или перегибы, наблюдаемые на полимерах, после которых начинается более быстрое снижение электропроводности, соответствуют температурам начала выделения твердых фаз.

На рис. 3–5 показаны полимеры электропроводности высокотемпературных растворов тетрахлорида циркония во всех исследованных нами расплавах хлоридов щелочных металлов и их смесей [10, 13, 14]. Здесь, в качестве примера, сопоставляются между собой электропроводности растворов ZrCl_4 с приблизительно одинаковой его концентрацией (10, 20 и 25 мол. %) в разных солях-растворителях.

На рис. 6 приведены полимеры электропроводности всех исследованных (нами [11, 12] и другими авторами [31]) составов расплавленных смесей хлоридов циркония и щелочных металлов, находящихся в районе низкотемпературных эвтектических впадин нескольких солевых систем. Отметим, что давление насыщенных паров ZrCl_4 над расплавами последнего типа остается ниже атмосферного только в достаточно узких диапазонах варьирования их концентраций и температур [2–4, 7, 32], в которых мы и Ховэл с сотр. [31] и исследовали электропроводность.

По мере увеличения концентрации тетрахлорида циркония в расплавах увеличивается и концентрация его относительно малоподвижных комплексных анионных группировок, содержащих ионы хлора, сильно связанные с катионом четырехвалентного металла. Это приводит к уменьшению концентрации основных носителей тока: щелочных катионов и подвижных ионов Cl^- , которые постепенно замещаются громоздкими комплексными группировками Zr(IV) , вносящими малый вклад в перенос электричества. В результате электропроводность расплавленных смесей с ростом

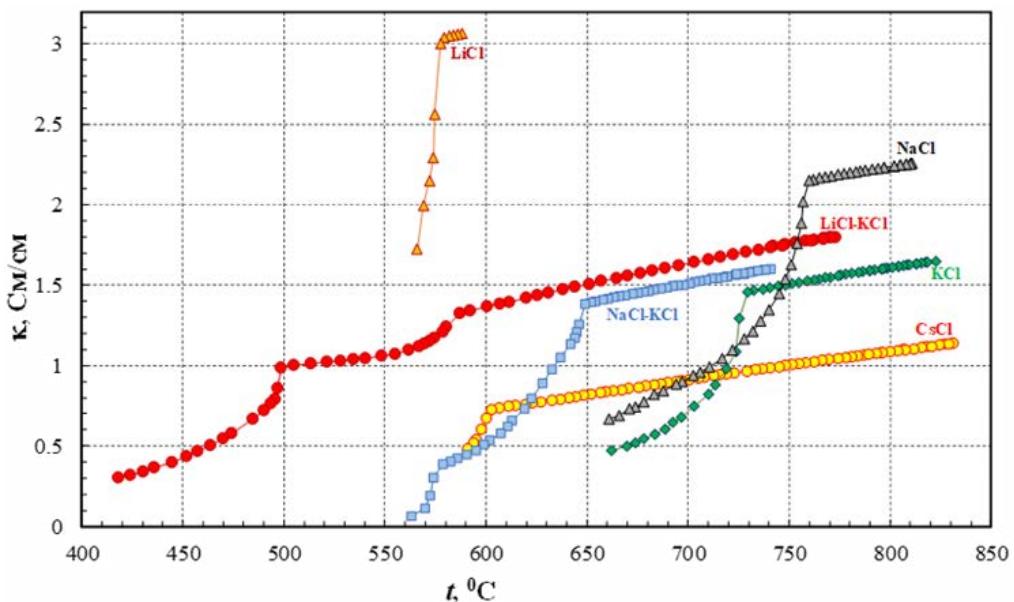


Рис. 3. Политермы электропроводности расплавленных и гетерогенных (кристалл + расплав) смесей тетрахлорида циркония с хлоридами щелочных металлов [10, 13, 14] с концентрациями $ZrCl_4$: 10 мол. % – в LiCl, NaCl–KCl (1:1), KCl и CsCl; 10.5% – в NaCl; 11 % – в (LiCl–KCl)_{обр}.

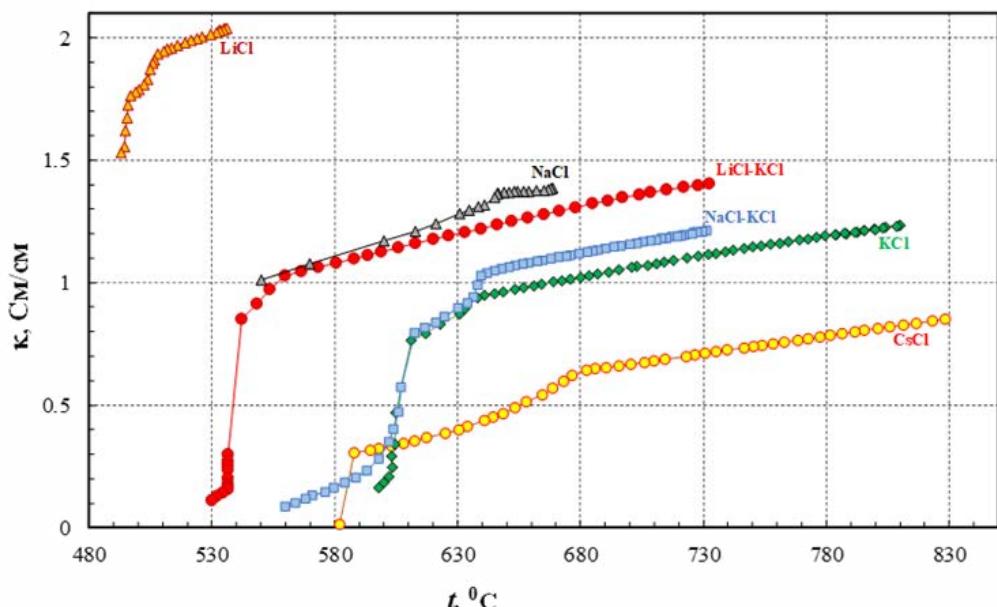


Рис. 4. Политермы электропроводности расплавленных и гетерогенных (кристалл + расплав) смесей тетрахлорида циркония с хлоридами щелочных металлов [10, 13, 14] с концентрациями $ZrCl_4$: 20 мол. % – в LiCl, NaCl–KCl (1:1), KCl и CsCl; 20.5% – в NaCl; 21 % – в (LiCl–KCl)_{обр}.

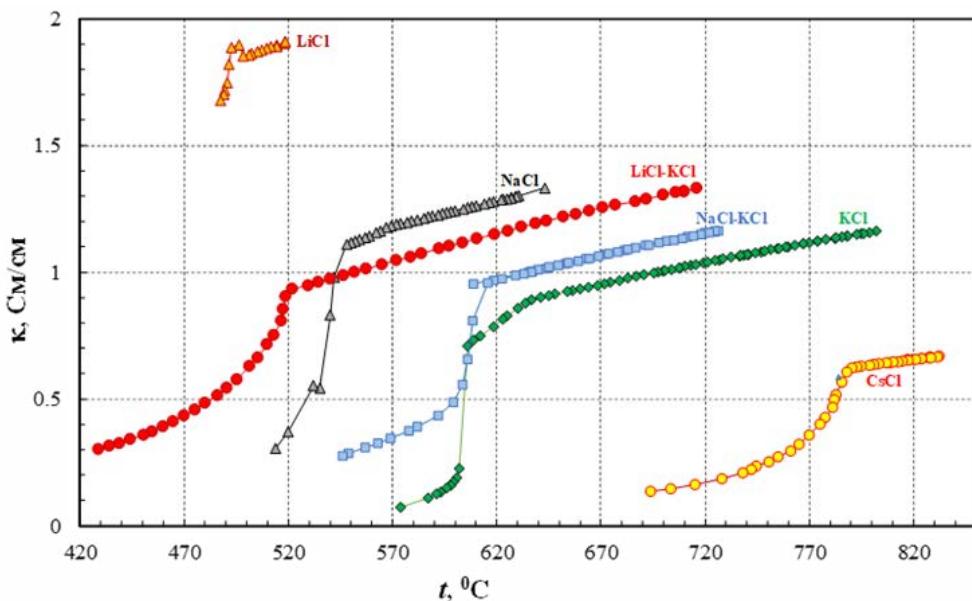


Рис. 5. Политетмы электропроводности расплавленных и гетерогенных (кристалл + расплав) смесей тетрахлорида циркония с хлоридами щелочных металлов [10, 13, 14] с концентрациями $ZrCl_4$: 25 мол. % – в $LiCl$, $NaCl-KCl$ (1:1) и KCl ; 25.5% – в $NaCl$ и $(LiCl-KCl)_{33\%}$; 30 % – в $CsCl$.

концентрации $ZrCl_4$ снижается (рис. 3–7). На этих же рисунках видно, что удельная электропроводность расплавленных смесей при различных концентрациях тетрахлорида циркония возрастает в ряду солей-растворителей от $CsCl$ к $LiCl$, так же как в ряду расплавов индивидуальных хлоридов щелочных металлов (рис. 2). Это может свидетельствовать о том, что во всех перечисленных случаях основной вклад в электропроводность вносят подвижные щелочные катионы разных размеров из вторых координационных сфер. Отметим, что такой же тип изменения удельной электропроводности как при повышении концентрации тетрагалогенида циркония, так и при замене соли-растворителя, наблюдали авторы работы [33] для растворов ZrF_4 в расплавах щелочных фторидов.

Электропроводность всех исследованных расплавленных смесей убывает не только при увеличении концентрации $ZrCl_4$, но и при уменьшении температуры в результате снижения подвижности ионов (простых и комплексных) и повышения вязкости расплава (рис. 3–7). В результате этого электропроводность расплавленных смесей, показанных на рис. 6, оказывается ниже (в большинстве случаев значительно) всех остальных (рис. 3–5, 7).

Отметим, что при концентрациях $ZrCl_4$ выше 33–50 мол.%, при которых прочные комплексные анионы $ZrCl_6^{2-}$ начинают замещаться на менее прочные типа $Zr_2Cl_{10}^{2-}$ ($ZrCl_5^-$) и $Zr_2Cl_9^-$ [25, 29, 30], а число свободных щелочных катионов существенно сокращается, все больший вклад в электропроводность расплавов, по-видимому, вносят перескоковые перемещения анионов хлора между комплексами.

Изотермы удельной электропроводности растворов $ZrCl_4$ в расплавах всех хлоридов щелочных металлов и их смесей имеют отклонения от прямолинейного хода в зависимости от концентрации в сторону меньших значений (рис. 7), что можно

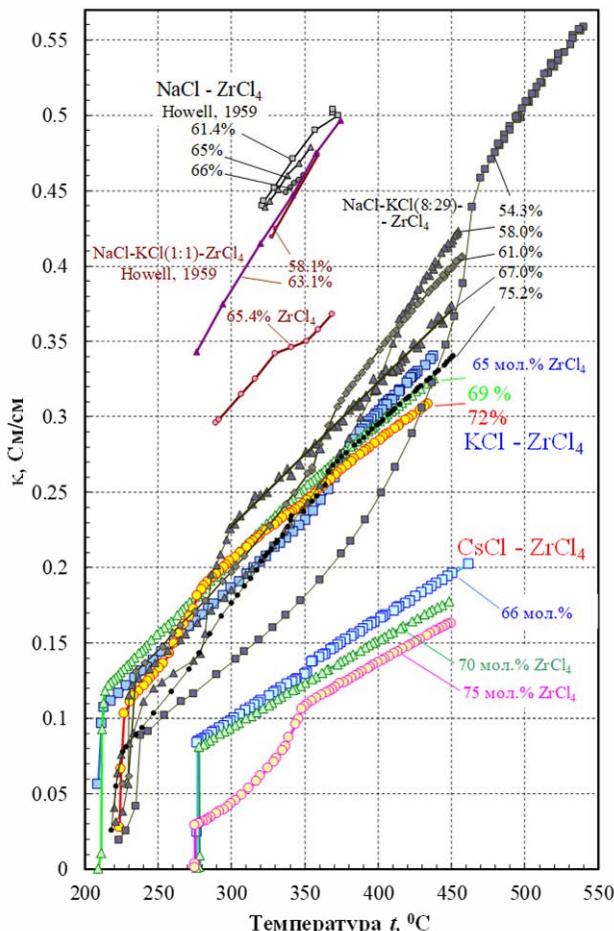


Рис. 6. Политермы электропроводности низкотемпературных расплавленных и гетерогенных (кристалл + расплав) смесей тетрахлорида циркония с хлоридами щелочных металлов [11,12,31].

связать с комплексообразованием в результате взаимодействия между компонентами в этих расплавах.

В отличие от них изотермы электропроводности расплавов псевдобинарной системы $KAlCl_4 - ZrCl_4$, исследованной нами ранее в диапазоне концентраций 0 – 32.5 мол. % $ZrCl_4$ [15, 23], показывают положительные отклонения электропроводности от прямолинейного хода ее изотерм (рис. 8). Такое поведение свойственно солевым системам без сколько-нибудь заметного взаимодействия между компонентами [34]. Расплавы данной системы представляют интерес для организации процессов ректификационного разделения тетрахлоридов гафния и циркония [2, 3, 35, 36].

Взаимодействие между компонентами $KAlCl_4$ и $ZrCl_4$ в их расплавленных смесях, действительно, практически отсутствует [2, 35], так как по сравнению с хлоридом циркония хлорид алюминия является более сильным комплексообразователем (ионный потенциал Al^{3+} равен $3/0.039 = 76.9$, а $Zr^{4+} - 4/0.072 = 55.6$ нм⁻¹ [28]). Поэтому именно $AlCl_3$ удерживает в расплавах в своих комплексных анионах

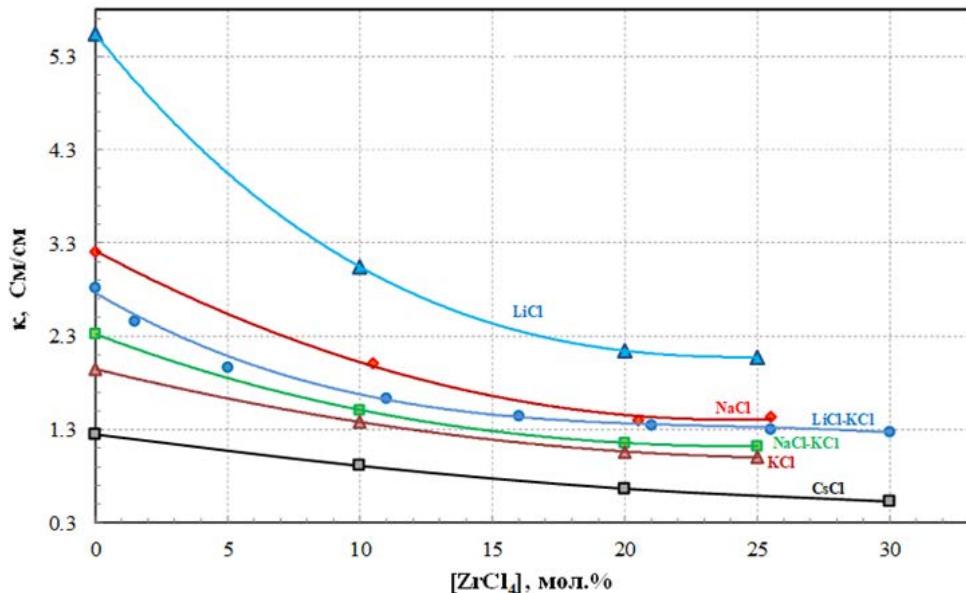


Рис. 7. Изотермы удельной электропроводности растворов $ZrCl_4$ в расплавах хлоридов различных щелочных металлов при 700°C [10,13,14] (в расплаве LiCl при 580°C [10]).

($AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$ [37]) почти все хлор-ионы, отобранные у хлорида калия. Фактически же, в исследованных нами расплавах $KAlCl_4 - ZrCl_4$ [15, 23] суммарная концентрация двух конкурирующих между собой комплексообразователей ($AlCl_3$ и $ZrCl_4$) составляет 50–60 мол. % (остальное – KCl), поэтому их электропроводность по своей величине оказывается ближе к высоко концентрированным низкотемпературным расплавам $MCl - ZrCl_4$ (рис. 6), чем к менее концентрированным и более высокотемпературным (рис. 3–5, 7).

Еще большие положительные относительные отклонения изотерм удельной электропроводности расплавленных смесей от аддитивных значений (210–340 %) было зафиксировано нами для расплавов системы $ZnCl_2 - ZrCl_4$ (рис. 9) [38]. Интересным является факт повышения электропроводности приблизительно в полтора раза после добавления к полимерному плохо проводящему расплаву дихлорида цинка еще менее проводящего тетрахлорида циркония у расплавленных смесей, содержащих 30–60 мол. % $ZrCl_4$. Тогда как у всех остальных расплавленных смесей, рассматриваемых в настоящей работе, добавка $ZrCl_4$ вызывает снижение электропроводности (рис. 7, 8).

Прямое исследование структуры расплавленных смесей $ZnCl_2-AlCl_3$ методом комбинационного рассеяния света (КРС) показало, что спектры смесей представляют собой суперпозицию спектров исходных расплавов $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ [39]. Можно предположить, что зафиксированное нами для расплавленных смесей $ZnCl_2-ZrCl_4$ существенное повышение электропроводности, аналогичное наблюдавшемуся ранее для расплавов $ZnCl_2 - AlCl_3$ и $ZnCl_2 - FeCl_3$ [40], вызвано частичным разрушением полимерной структуры расплавленного $ZnCl_2$ в результате взаимодействия солей при их смешении и появлением в плохо проводящей жидкой среде заряжен-

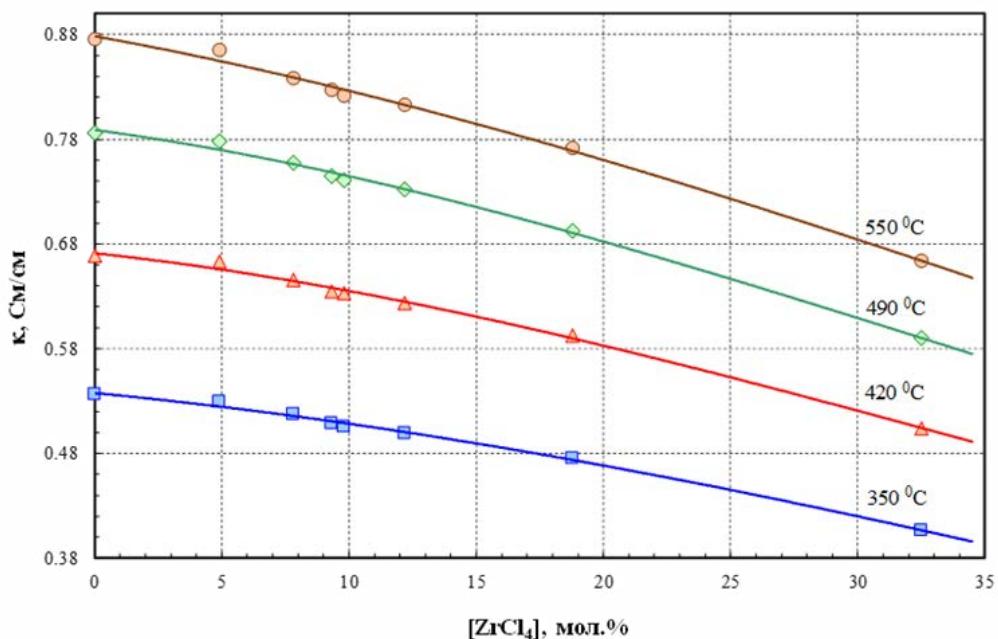


Рис. 8. Изотермы удельной электропроводности расплавленных смесей KAlCl₄ - ZrCl₄ [15, 23].

ных частиц ($ZnCl_2 + ZrCl_4 \leftrightarrow ZnCl^+ + ZrCl_5^- \leftrightarrow Zn^{2+} + ZrCl_6^{2-} \leftrightarrow \dots$), однако в небольших количествах (менее 1 мол. %) – ниже пределов их обнаружения методом КРС-спектроскопии.

В целом же, из-за низкой проводимости расплава-растворителя ($ZnCl_2$), электропроводность расплавленных смесей $ZnCl_2$ -ZrCl₄ существенно ниже, чем у всех остальных: расплавов MCl-ZrCl₄ (M – щелочной металл) и KAlCl₄-ZrCl₄ (рис. 2–8).

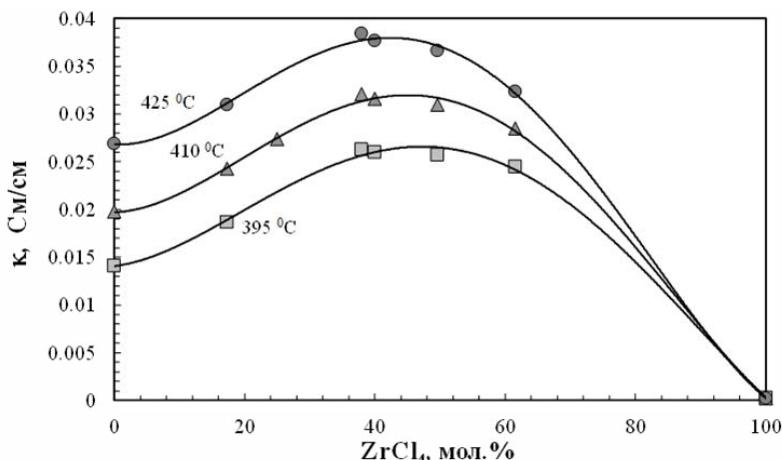


Рис. 9. Изотермы удельной электропроводности расплавленных смесей ZnCl₂ - ZrCl₄ [38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сделан обзор имеющихся данных (наших и литературных) по электропроводности ZrCl_4 -содержащих расплавов. Совокупность полученных экспериментальных данных [10–14, 31] свидетельствует о том, что электропроводность высокотемпературных расплавов (0–30 мол. % ZrCl_4 при $P_{\text{ZrCl}_4} \leq 1$ атм) $\text{LiCl}-\text{ZrCl}_4$, $\text{NaCl}-\text{ZrCl}_4$, $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (1:1) – ZrCl_4 , $\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$ и $\text{CsCl}-\text{ZrCl}_4$ (0.6–3.1 См/см) [10, 13] выше, а концентрационные интервалы их существования значительно шире, чем у исследованных ранее [11, 12, 31] легкоплавких расплавленных смесей тетрахлорида циркония с хлоридами тех же щелочных металлов (0.1–0.5 См/см) с высоким содержанием ZrCl_4 (55–75 мол. %).

Использование расплавленной эвтектики $\text{LiCl}-\text{KCl}$ в качестве низкоплавкого растворителя позволяет на сотни градусов расширить диапазон существования расплавленных смесей $\text{MCl}-\text{ZrCl}_4$ с 0–33 мол. % ZrCl_4 в сторону более низких температур (и давлений насыщенных паров легколетучего тетрахлорида над смесями) при сопоставимо высоких величинах электропроводности (0.9–2.8 См/см) [14]. Это дает дополнительные преимущества для проведения технологических операций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука. 1966.
2. Металлургия циркония и гафния / Под ред. Л.Г. Нехамкина. М.: Металлургия. 1979.
3. Дробот Д.В., Лысакова Е.И., Резник А.М. Избранные главы химии и технологии редких и рассеянных элементов. Химия и технология циркония и гафния. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013.
4. Шека И.А., Карлышева К.Ф. Химия гафния. Киев: Наукова думка. 1972.
5. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // Canad. Metallurg. Quart. 1969. **8**. № 2. P. 151–166.
6. Flengas S.N., Block-Bolten A. Solubilities of reactive gases in molten salts. In: Advances in molten salt chemistry. Braunstein, G. Mamantov, and G. P. Smith, Eds., New York: Plenum Press. 1973. **2**. P. 27–81.
7. Howell L.J., Sommer R.C., Kellogg H.H. Phase diagram and vapor pressure in the systems $\text{NaCl}-\text{ZrCl}_4$, $\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$, and $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (1:1 molar) – ZrCl_4 // J. Metals. 1957. **9**. № 1. P. 193–200.
8. Kim J.D., Spink D.R. Vapor pressure in systems sodium chloride–potassium chloride (8:29 molar) – zirconium tetrachloride and sodium chloride–potassium chloride (8:29 molar) – hafnium tetrachloride // J. Chem. Eng. Data. 1974. **19**. № 1. P. 36–42.
9. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl_4 solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.
10. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl_4 solutions in molten LiCl , $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (1:1) and HfCl_4 solutions in molten KCl // Z. Naturforsch. 2022. **77a**. № 10. P. 941–948.
11. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Redkin A.A. Electrical conductivity of low-temperature $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$ melts // Russ. Metallurgy (Metally) 2014. **2014**. № 8. P. 659–663.
12. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivities of low-temperature $\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$ and $\text{CsCl}-\text{ZrCl}_4$ molten mixtures // Z. Naturforsch. 2018. **73a**. № 3. P. 259–263.

13. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of zirconium tetrachloride solutions in molten sodium, potassium and cesium chlorides // Z. Naturforsch. 2019. **74a**. № 10. P. 925–930.
14. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of $ZrCl_4$ solutions in the molten $LiCl-KCl$ eutectic mixture // Russ. Metallurgy (Metally). 2024. **2024**. № 8. P. 204–210.
15. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. Electrical conductivity of $KAlCl_4-ZrCl_4$ molten mixtures // Russ. Metallurgy (Metally). 2017. **2017**. № 2. P. 95–99.
16. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Khokhlov V.A. Ionic structure and physicochemical properties of molten halides // Rasplavy. 1988. № 1. P. 51–59.
17. Kirillov S.A., Pavlatou E.A., Papatheodorou G.N. Instantaneous collision complexes in molten alkali halides: Picosecond dynamics from low-frequency Raman data // J. Chem. Phys. 2002. **116**. № 21. P. 9341–9351.
18. Wang J., Wu J., Lu G., Yu J. Molecular dynamics study of the transport properties and local structures of molten alkali metal chlorides. Part III. Four binary systems $LiCl-RbCl$, $LiCl-CsCl$, $NaCl-RbCl$ and $NaCl-CsCl$ // J. Mol. Liq. 2017. **238**. P. 236–247.
19. Van Artsdalen E.R., Yaffe I.S. Electrical conductance and density of molten salt systems: $KCl-LiCl$, $KCl-NaCl$ and $KCl-KI$ // J. Phys. Chem. 1955. **59**. № 2. P. 118–127.
20. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. **17**. № 2. P. 1–325.
21. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of $(LiCl-KCl)_{eut.}-SrCl_2$ molten mixtures // J. Chem. Eng. Data. 2021. **66**. № 12. P. 4563–4571.
22. Potapov A.M., Rycerz L., Gaune-Escard M. Electrical conductivity of melts containing rare-earth halides. I. $MCl-NdCl_3$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) // Z. Naturforsch. 2007. **62a**. № 7. P. 431–440.
23. Салюлев А.Б., Хохлов В.А., Москаленко Н.И. Электропроводность расплавленных смесей $KAlCl_4-ZrCl_4$ в широком интервале температур // Расплавы. 2018. № 6. С. 674–681.
24. Салюлев А.Б., Корнякова И.Д. Спектры комбинационного рассеяния расплавленного и парообразного тетрахлорида циркония // Расплавы. 1994. № 2. С. 60–64.
25. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of liquid and gaseous zirconium tetrachloride and of molten $ZrCl_4-CsCl$ mixtures // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 6. P. 981–989.
26. Салюлев А.Б., Редькин А.А. Измерение электропроводности расплавленных $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $NiCl_2$, $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ при повышенном давлении паров // Расплавы. 1996. № 3. С. 20–27.
27. Salyulev A.B., Potapov A.M. Conductivity of some molten chlorides at elevated temperatures II. Electrical conductivity of molten chlorides ($InCl_3$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$) with negative temperature coefficients // J. Chem. Eng. Data. 2021. **66**. № 1. P. 322–329.
28. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. **A 32**. P. 751–767.
29. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. Raman spectroscopic investigation of alkali-metal hexachloro compounds of refractory metals // Inorg. Chem. 1985. **24**. № 23. P. 3881–3884.
30. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Бовкотруб Э.Г. Исследование продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с хлоридами щелочных металлов и с пентахлоридом фосфора методом спектроскопии КР // Расплавы. 2012. № 5. С. 53–61.
31. Howell L.J., Kellogg H.H. Electrical conductivity of melts in the systems $NaCl - ZrCl_4$ and $NaCl - KCl$ (1:1 molar) – $ZrCl_4$ // Trans. Metallurg. Soc. of AIME. 1959. **215**. № 2. P. 143–145.
32. Kim J.D., Spink D.R. Vapor pressure in systems $NaCl - KCl$ (8:29 molar) – $ZrCl_4$ and $NaCl - KCl$ (8:29 molar) – $HfCl_4$ // J. Chem. Eng. Data. 1974. **19**. № 1. P. 36–42.
33. Katyshev S.F., Teslyuk L.M. Conductivity of molten $LiF-ZrF_4$, $NaF-ZrF_4$, $KF-ZrF_4$, $RbF-ZrF_4$, and $CsF-ZrF_4$ systems // Russ. J. Electrochem. 2009. **45**. № 7, P. 823–827.

34. Daněk V. Physico-chemical analysis of molten electrolytes. Amsterdam, Boston, Heidelberg et al.: Elsevier, 2006.
35. Niselson L.A., Egorov E. A., Chuvilina E.L., Arzhatkina O.A., Fedorov V.D. Solid-liquid and liquid-vapor equilibria in the $Zr(Hf)Cl_4-KAlCl_4$ systems: A basis for the extractive distillation separation of zirconium and hafnium tetrachlorides // J. Chem. Eng. Data. 2009. **54**. № 3. P. 726–729.
36. Панфилов А.В., Коробков А.В., Бузмаков В.В., Терешин В.В., Ившина А.А., Абрамов А.В., Данилов Д.А., Чукин А.В., Половов И.Б. Изучение состава расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ применительно к экстрактивной ректификации хлоридов циркония и гафния // Расплавы. 2024. № 2. С. 211–222.
37. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлора-люминатных расплавов. – М.: Наука. 1993.
38. Salyulev A.B., Potapov A.M., Moskalenko N.I. Electrical Conductivity of $ZnCl_2-ZrCl_4$ molten mixtures // Russ. Metallurgy (Metally). 2015. **2015**. № 2. P. 97–102.
39. Kalampounias A.G., Papatheodorou G.N., Yannopoulos S.N. Light scattering from glass-forming molten salts // Z. Naturforsch. 2002. **57A**. № 1-2. P. 65–70.
40. Nanjo M., Kanai T. Electrical conductivity of binary melts containing $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$ and KCl // Proc. of the First Intern. Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology. Kyoto, Japan. 1983. P. 253–256.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SALT MELTS, CONTAINING ZIRCONIUM TETRACHLORIDE

A. B. Salyulev* A. M. Potapov

*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russia
E-mail: salyulev@ihte.ru

The present paper presents an overview of the available experimental data (both our data and provided by other researchers) on the electrical conductivity of $ZrCl_4$ -containing salt melts, for which the saturated vapor pressure of $ZrCl_4$ above them is $P \ll 1$ atm. These melts have a significant practical application potential. Such mixtures are divided into high-temperature mixtures with a $ZrCl_4$ concentration of 0–30 mol. %, and low-temperature ones, with a narrower $ZrCl_4$ content range of 50–75 mol. %. Based on the obtained experimental data it was found that the electrical conductivity of all molten $ZrCl_4$ -containing mixtures increases as the temperature increases, zirconium tetrachloride concentration decreases, and the molten solvent salt is replaced in the row from $CsCl$ to $LiCl$. The experimental data obtained are summarized and discussed taking into account the available information on the structure of the molten mixtures. Electrical conductivity of high-temperature $MCl-ZrCl_4$ melts (0–30 mol. % $ZrCl_4$; M is an alkali metal), is in the range of 0.6–3.1 Cm/cm, which is significantly higher than the electrical conductivity of low-melting molten mixtures of the same chlorides (0.1–0.5 Cm/cm) with a high content of $ZrCl_4$ (55–75 mol. %). It has been found that the use of low-melting salt solvents, for example, $LiCl-KCl$ eutectic, makes it possible to expand the range of existence of $ZrCl_4$ -containing melts by hundreds of degrees towards lower temperatures and saturated vapor pressures at sufficiently high values of electrical conductivity (0.9–2.8 Cm/cm). This provides additional advantages for the organization of various technological processes.

Keywords: $ZrCl_4$, electrical conductivity, molten salts, alkali metal chlorides

REFERENCES

1. Morozov I.S. Primeneniye khlora v metallurgii redkikh i tsvetnykh metallov [Application of chlorine in metallurgy of rare and non-ferrous metals]. M.: Nauka. 1966. [In Russian].
2. Nekhamkin L.G., Ed. Metallurgiya tsirkoniya i gafniya [Metallurgy of zirconium and hafnium]. M.: Metallurgiya. 1979. [In Russian].
3. Drobot D.V., Lysakova E.I., Reznik A.M. Izbrannyye glavy khimii i tekhnologii redkikh i rasseyannykh elementov. Khimiya i tekhnologiya tsirkoniya i gafniya [Selected chapters of chemistry and technology of rare and trace elements. Chemistry and technology of zirconium and hafnium]. M.: MITHT im. M.V. Lomonosov. 2013. [In Russian].
4. Sheka I.A., Karlysheva K.F. Khimiya gafniya [Chemistry of hafnium]. Kiev: Naukova dumka. 1972. [In Russian].
5. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // Canad. Metallurg. Quart. 1969. **8**. № 2. P. 151–166.
6. Flengas S.N., Block-Bolten A. Solubilities of reactive gases in molten salts. In: Advances in molten salt chemistry. Braunstein, G. Mamantov, and G. P. Smith, Eds., New York: Plenum Press, 1973. **2**. P. 27–81.
7. Howell L.J., Sommer R.C., Kellogg H.H. Phase diagram and vapor pressure in the systems NaCl–ZrCl₄, KCl–ZrCl₄, and NaCl–KCl (1:1 molar)–ZrCl₄ // J. Metals. 1957. **9**. № 1. P. 193–200.
8. Kim J.D., Spink D.R. Vapor pressure in systems sodium chloride–potassium chloride(8:29 molar) – zirconium tetrachloride and sodium chloride–potassium chloride(8:29 molar) – hafnium tetrachloride // J. Chem. Eng. Data. 1974. **19**. № 1. P. 36–42.
9. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl₄ solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.
10. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl₄ solutions in molten LiCl, NaCl–KCl (1:1) and HfCl₄ solutions in molten KCl // Z. Naturforsch. 2022. **77a**. № 10. P. 941–948.
11. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Redkin A.A. Electrical conductivity of low-temperature NaCl–KCl–ZrCl₄ melts // Russ. Metallurgy (Metally) 2014. **2014**. № 8. P. 659–663.
12. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivities of low-temperature KCl–ZrCl₄ and CsCl–ZrCl₄ molten mixtures // Z. Naturforsch. 2018. **73a**. № 3. P. 259–263.
13. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of zirconium tetrachloride solutions in molten sodium, potassium and cesium chlorides // Z. Naturforsch. 2019. **74a**. № 10. P. 925–930.
14. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl₄ solutions in the molten LiCl–KCl eutectic mixture // Russ. Metallurgy (Metally). 2024. **2024**. № 8. P. 204–210.
15. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. Electrical conductivity of KAlCl₄–ZrCl₄ molten mixtures // Russ. Metallurgy (Metally). 2017. **2017**. № 2. P. 95–99.
16. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Khokhlov V.A. Ionic structure and physicochemical properties of molten halides // Rasplavy. 1988. № 1. P. 51–59.
17. Kirillov S.A., Pavlatou E.A., Papatheodorou G.N. Instantaneous collision complexes in molten alkali halides: Picosecond dynamics from low-frequency Raman data // J. Chem. Phys. 2002. **116**. № 21. P. 9341–9351.
18. Wang J., Wu J., Lu G., Yu J. Molecular dynamics study of the transport properties and local structures of molten alkali metal chlorides. Part III. Four binary systems LiCl–RbCl, LiCl–CsCl, NaCl–RbCl and NaCl–CsCl // J. Mol. Liq. 2017. **238**. P. 236–247.
19. Van Artdalen E.R., Yaffe I.S. Electrical conductance and density of molten salt systems: KCl–LiCl, KCl–NaCl and KCl–KI // J. Phys. Chem. 1955. **59**. № 2. P. 118–127.

20. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. **17**. № 2. P. 1–325.
21. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of $(\text{LiCl} - \text{KCl})_{\text{eut.}} - \text{SrCl}_2$ molten mixtures // *J. Chem. Eng. Data.* 2021. **66**. № 12. P. 4563–4571.
22. Potapov A.M., Rycerz L., Gaune-Escard M. Electrical conductivity of melts containing rare-earth halides. I. $\text{MCl} - \text{NdCl}_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) // *Z. Naturforsch.* 2007. **62a**. № 7. P. 431–440.
23. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. Elektroprovodnost' rasplavlenykh smesey $\text{KAICl}_4 - \text{ZrCl}_4$ v shirokom intervale temperatur [Electrical conductivity of molten $\text{KAICl}_4 - \text{ZrCl}_4$ mixtures in a wide temperature range] // *Rasplavy*. 2018. № 6. P. 674–681. [In Russian].
24. Salyulev A.B., Korniyakova I.D. Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya rasplavlenogo i paroobraznogo tetrakhlorida tsirkoniya [Raman spectra of molten and vaporous zirconium tetrachloride] // *Rasplavy*. 1994. № 2. P. 60–64. [In Russian].
25. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of liquid and gaseous zirconium tetrachloride and of molten $\text{ZrCl}_4 - \text{CsCl}$ mixtures // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998. № 6. P. 981–989.
26. Salyulev A.B., Redkin A.A. Izmereniye elektroprovodnosti rasplavlenykh ZnCl_2 , PbCl_2 , NiCl_2 , ZrCl_4 i HfCl_4 pri povyshennom davlenii parov [Electrical conductivity measurement of fused ZnCl_2 , PbCl_2 , NiCl_2 , ZrCl_4 , and HfCl_4 at high vapor pressure] // *Rasplavy*. 1996. № 3. P. 20–27. [In Russian].
27. Salyulev A.B., Potapov A.M. Conductivity of some molten chlorides at elevated temperatures II. Electrical conductivity of molten chlorides (InCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4) with negative temperature coefficients // *J. Chem. Eng. Data.* 2021. **66**. № 1. P. 322–329.
28. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A 32**. P. 751–767.
29. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. Raman spectroscopic investigation of alkali-metal hexachloro compounds of refractory metals // *Inorg. Chem.* 1985. **24**. № 23. P. 3881–3884.
30. Salyulev A.B., Zakir'yanova I.D., Vovkotrub E.G. Issledovaniye produktov vzaimodeystviya ZrCl_4 i HfCl_4 s khloridami shchelochnykh metallov i s pentakhloridom fosfora metodom spektroskopii KR [Investigation of reaction products of ZrCl_4 and HfCl_4 with alkali metal chlorides and phosphorus pentachloride by Raman spectroscopy] // *Rasplavy*. 2012. № 5. P. 53–61. [In Russian].
31. Howell L.J., Kellogg H.H. Electrical conductivity of melts in the systems $\text{NaCl} - \text{ZrCl}_4$ and $\text{NaCl} - \text{KCl}$ (1:1 molar) – ZrCl_4 // *Trans. Metallurg. Soc. of AIME.* 1959. **215**. № 2. P. 143–145.
32. Kim J.D., Spink D.R. Vapor pressure in systems $\text{NaCl} - \text{KCl}$ (8:29 molar) – ZrCl_4 and $\text{NaCl} - \text{KCl}$ (8:29 molar) – HfCl_4 // *J. Chem. Eng. Data.* 1974. **19**. № 1. P. 36–42.
33. Katyshev S.F., Teslyuk L.M. Conductivity of molten $\text{LiF} - \text{ZrF}_4$, $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$, $\text{KF} - \text{ZrF}_4$, $\text{RbF} - \text{ZrF}_4$, and $\text{CsF} - \text{ZrF}_4$ systems // *Russ. J. Electrochem.* 2009. **45**. № 7, P. 823–827.
34. Daněk V. Physico-chemical analysis of molten electrolytes. Amsterdam, Boston, Heidelberg et al.: Elsevier. 2006.
35. Niselson L.A., Egorov E. A., Chuvilina E.L., Arzhatkina O.A., Fedorov V.D. Solid-liquid and liquid-vapor equilibria in the $\text{Zr}(\text{Hf})\text{Cl}_4 - \text{KAICl}_4$ systems: A basis for the extractive distillation separation of zirconium and hafnium tetrachlorides // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. **54**. № 3. P. 726–729.
36. Panfilov A.V., Korobkov A.V., Buzmakov V.V., Tereshin V.V., Ivshina A.A., Abramov A.V., Danilov D.A., Chukin A.V., Polovov I.B. Izuchenije sostava rasplava $\text{KCl} - \text{AlCl}_3 - \text{ZrCl}_4 - \text{HfCl}_4$ pri menit'no k ekstraktivnoj rektifikatsii khloridov tsirkoniya i gafniya [Study of the composition of the $\text{KCl} - \text{AlCl}_3 - \text{ZrCl}_4 - \text{HfCl}_4$ melt in relation to extractive rectification of zirconium and hafnium chlorides] // *Rasplavy*. 2024. № 2. P. 211–222. [In Russian].

37. Ivanovskii L.E., Khokhlov V.A., Kazantsev G.F. Fizicheskaya khimiya i elektrokhimiya khloraluminatnykh rasplavov [Physical chemistry and electrochemistry of chloroaluminate melts]. M.: Nauka Publ. 1993. [In Russian].
38. Salyulev A.B., Potapov A.M., Moskalenko N.I. Electrical Conductivity of $ZnCl_2-ZrCl_4$ molten mixtures // Russ. Metallurgy (Metally). 2015. **2015**. № 2. P. 97–102.
39. Kalampounias A.G., Papatheodorou G.N., Yannopoulos S.N. Light scattering from glass-forming molten salts // Z. Naturforsch. 2002. **57A**. № 1-2. P. 65–70.
40. Nanjo M., Kanai T. Electrical conductivity of binary melts containing $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$ and KCl // Proc. of the First Intern. Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology. Kyoto, Japan. 1983. P. 253–256.