

II. ХІМІЯ

УДК 541.123

В.В. Бугаєнко, І.М. Чередник

СОЛЬОВІ ФЛУОРВМІСНІ РОЗПЛАВИ ЯК ЙОННІ РОЗЧИННИКИ

Розглянуто застосування методів термічного фазового аналізу до вивчення розчинності оксидів металів у флуорвмісних сольових розплавах. Наведені висновки щодо закономірностей розчинності оксидів металів у флуоридних розплавах на підставі експериментального дослідження 78 випадків розчинності оксидів металів у інтервалі температур – від евтектичної до 800 °С.

Ключові слова: розплав, розчинність, оксид, флуорвмісні сполуки, діаграма плавкості, багатокомпонентні системи.

Постановка проблеми. Увага до вивчення властивостей сольових розплавів останнім часом збільшується у зв'язку широким використанням їх як йонних розчинників у кольоровій металургії, електрометалургії, машинобудуванні, атомній енергетиці та інших галузях.

Серед фізико-хімічних властивостей йонних розплавів важливе місце займає розчинність оксидів та взаємна розчинність солей.

Неодноразові спроби теоретичного узагальнення розчинності речовин у сольових розплавах та пошуку закономірностей поки що мали локальний результат і знайдені закономірності були справедливими для окремих груп речовин та йонних розчинників [1-6].

Такий стан вивченості розчинності в сольових розплавах пояснюється одночасним впливом кількох факторів на характер взаємодії речовин у розплаві. Поряд з фізичним руйнуванням кристалічної решітки, електростатичною взаємодією частинок, має місце хімічна взаємодія різного рівня і характеру, яка залежить від природи розчинника, розчиненої речовини, температури та інших умов [7-9].

На відміну від водних розчинів, сольові розплави мають широкий температурний інтервал стійкості у рідкому стані, який часто досягає декількох сотень градусів, від температури плавлення евтектики до температури кипіння індивідуальних солей, що її складають.

Тому характер взаємодії компонентів, наприклад солі і оксиду металу, як правило, має значні відмінності у різних температурних умовах.

Спроби виявити закономірності розчинності оксидів металів у сольових розплавах нашої хвилини наряд ускладнень. Насамперед, це своєрідність хімічної взаємодії оксидів металів з розплавленими солями при температурах вищих за температуру плавлення солей-розчинників. Тому, для досліджень нами були взяті, в якості модельних розчинників оксидів, низькоплавкі евтектичні сольові розплави. Зниження температури розплаву на 300 ÷ 500 °С суттєво зменшує реакційну здатність оксидів і, відповідно, скорочує частку хімічної взаємодії у процесі розчинення.

Зміна характеру розчинності певного оксиду, при зростанні температури, пов'язана з вільною енергією утворення оксиду та досягнення певної величини енергії активації обмінних реакцій флуоридів металів з оксидами.

Матеріали та методи дослідження. У фізичній хімії розплавлених солей вибір методів дослідження розчинності дещо обмежений у зв'язку з високими температурами порівняно з водними розчинами та хімічною агресивністю більшості сольових розплавів, що обмежує вибір матеріалів для виготовлення дослідницьких комірок. Найбільш застосовними при дослідженні розчинності речовин в йонних розплавах є метод ізотермічного насичення розплаву досліджуваною речовиною та термічного фазового аналізу. Метод ізотермічного насичення передбачає механічне відбирання зразка розплаву при певній температурі та наступний кількісний хімічний аналіз складових суміші. Цей метод є досить трудомістким, особливо при вивченні політерм розчинності (температурної залежності розчинності) і важкозастосовним при дослідженні розчинності у багатокомпонентних системах.

Методи термічного фазового аналізу передбачають вимірювання температури початку кристалізації кристалічної фази, що відповідає рівновазі розчиненої речовини з насиченим розплавом [10, 11].

Результати дослідження та їх обговорення. Розглянемо найпростіший випадок двохкомпонентної сольової системи, у якій обидва компоненти рівноцінні, тобто можна вважати за розчинник і першу і другу сіль (рис. 1 а). Гілка лінії ліквідус ЕК відповідає утворенню перших кристалів речовини M_2A у насиченому розплаві-розчині. Кожна точка на лінії ЕК відповідає розчинності компоненту M_2A у розплаві речовини M_1A . Аналогічно, кожна точка лінії EN відповідає розчинності речовини M_1A у розплаві речовини

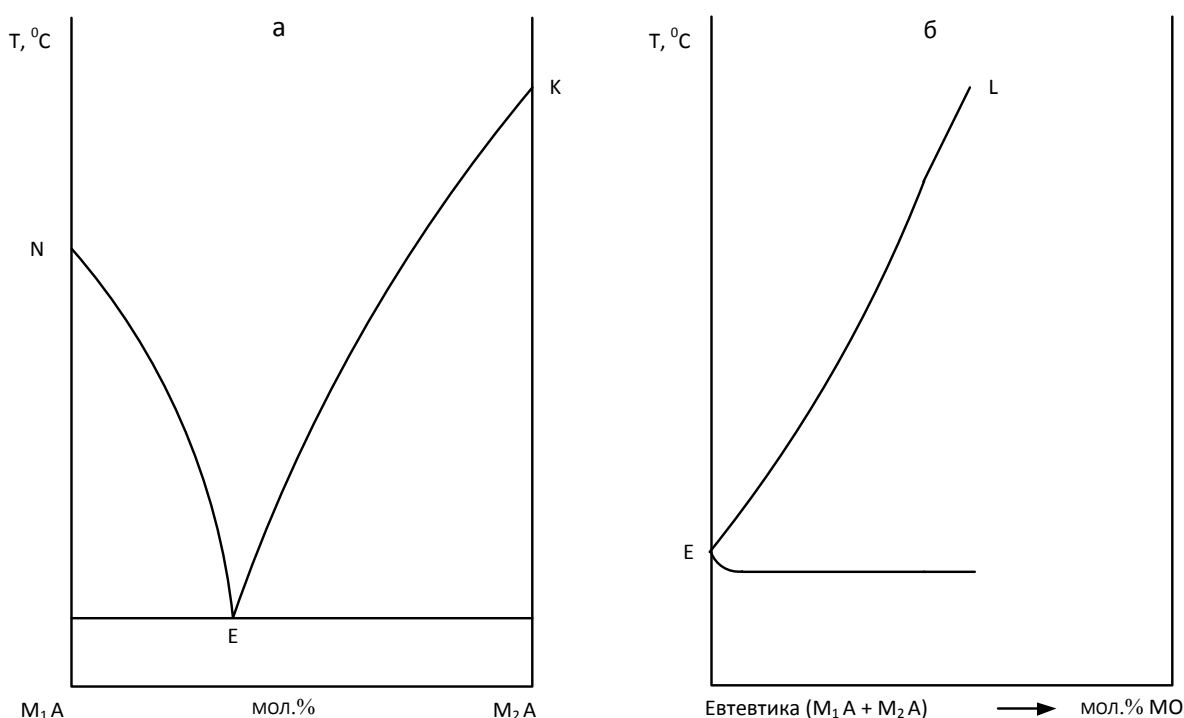


Рис. 1. Типові діаграми плавкості:

а) діаграма плавкості подвійної системи евтектичного типу;

б) політерма розчинності оксиду у сольовій суміші евтектичного складу.

M_2A . Розрахунок ліній розчинності для бінарних систем ідеальних розчинів був запропонований Шредером [2]. Рівняння Шредера використовується для

порівняння відхилення реальних розчинів від ідеальних. Обговорення подальшого розвитку методів розрахунку діаграм плавкості виходить за межі даної роботи. Точність визначення розчинності методами термічного фазового аналізу залежить від чутливості приладів для вимірювання температури. У випадках дослідження систем схильних до переохолодження (затримки утворення перших кристалів) застосовують побудову лінії ліквідус в режимі нагріву (за температурою зникнення кристалів розчиненої речовини).

Методи термічного фазового аналізу надають можливість дослідити розчинність у потрійних системах. Найбільш повну характеристику взаємодії компонентів у потрійній системі, у тому числі і взаємну розчинність трьох компонентів у розплавленому стані, дає систематичне вивчення діаграм плавкості, тобто поверхні ліквідус в залежності від складу (проекція поверхні ліквідус на трикутник складу Гіббса-Розебома).

Для практичних цілей особливий інтерес представляє розчинність оксидів металів у сольових розплавах евтектичного складу подвійних сольових систем або багатокомпонентних, які найчастіше знаходять практичне використання.

На рис. 1. б наведена типова діаграма, що відображає розчинність оксиду металу в широкому інтервалі температур у бінарній сольовій системі евтектичного складу. Враховуючи суттєві відмінності властивостей оксидів металів від солей, у першу чергу, набагато вищу температуру плавлення, як правило, порівняно низьку розчинність оксидів металів у розплавлених солях, немає сумніву відносно того, що саме лінія EL відповідає рівновазі фази, що містить оксид металу, з сольовим розплавом при різних температурах. Тобто, лінія EL є політермою розчинності оксиду в евтектичному розплаві. Точність визначення розчинності у цьому випадку залежить від точності вимірювань температури кристалізації та величини падіння температури при зміні концентрації на 1 %. У наших дослідженнях розчинності оксидів металів у флуорвмісних сольових розплавах, які проводилися на кафедрі хімії Сумського державного педагогічного університету ім. А.С. Макаренка, надійні результати були отримані з точністю до 0,05 %.

При дослідженні розчинності речовин у сольових сумішах евтектичного складу типовою є діаграма наведена на рис. 1. б, коли лінія ліквідус плавно зростає при зміні концентрації розчиненої речовини від 0 % і вище. Зниження температури плавлення (початку кристалізації) спостерігається дуже рідко, хоча температура кінця кристалізації (лінія солідус) суміші при додаванні третього компоненту знижується. Тобто, температура плавлення потрійної евтектики нижча за температуру плавлення бінарної евтектики.

Методи термічного фазового аналізу доцільно застосовувати при дослідженні сумісної розчинності оксидів металів у бінарних евтектиках та у багатокомпонентних сольових розплавах [10]. Цей метод надає можливість дослідити взаємний вплив двох оксидів металів на розчинність кожного з них у розплаві-розчиннику.

В лабораторії фізико-хімічного аналізу кафедри хімії СумДПУ було досліджено 78 випадків розчинності оксидів металів у широкому інтервалі температур від евтектичної до 800°С. Як йонні розчинники були випробувані евтектичні суміші систем: $K^+, Li, Na^+ || F^-$; $K^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$; $K^+, Na^+ || BF_4^-, F^-$; $K^+, Na^+ || BF_4^-, F^-, Cl^-$; $K^+ || BF_4^-, Cl^-, ZrF_6^{2-}$; $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$; $K^+ || BF_4^-, Cl^-, ZrF_6^{2-}$; $K^+, Na^+ || BF_4^-, SiF_6^{2-}$; $KF - ZrF_4$; $NaF - ZrF_4$.

У флуоридних розплавах виміряна розчинність до температури 800°С таких оксидів металів: BaO , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , PbO , SiO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Ga_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , ZnO , FeO , CuO , CoO , NiO .

Експериментальні результати опубліковані у роботах [10-15] та представлені у науково-технічних звітах [16-17].

Проведений аналіз розчинності 24 оксидів металів у евтектиці $KF - LiF - NaF$ показав специфічність евтектичного розплаву як розчинника, тобто незастосовність правила адитивності при порівнянні розчинності тих же оксидів в індивідуальних розплавлених флуоридах калію, літію, натрію.

Порівняння розчинності оксидів металів на прикладі TiO_2 , у семи багатокомпонентних флуорвмісних сольових розчинниках (евтектиках), які майже не відрізняються температурою переходу до рідкого стану, але відрізняються вмістом комплексних флуорвмісних аніонів, привело до висновку, що наявність комплексних аніонів у розплаві позитивно впливає на розчинність оксидів металів [12].

На прикладі розчинності диоксиду титану і диоксиду цирконію слід відзначити, що метал-комплексотворювач, який знаходиться у складі комплексного аніону в сольовому розплаві, та впливає на величину розчинності, не обов'язково повинен співпадати з металом у складі оксиду. Розчинність TiO_2 та ZrO_2 значно вища у флуорвмісних розплавах, що містять аніони BF_4^- , SiF_6^{2-} , ніж у флуортитанатних і флуорцирконатних розплавах [12].

З метою вивчення взаємного впливу на розчинність оксидів металів їх сумісної присутності у низькоплавких флуорвмісних розплавах нами досліджена методом термічного фазового аналізу розчинність кількох пар оксидів [10, 11], а саме:

$TiO_2 - ZrO_2$ в евтектиці $KBF_4 - KCl - K_2ZrF_6$;

$Al_2O_3 - ZrO_2$ в евтектиці $KBF_4 - KCl - K_2ZrF_6$;

$Al_2O_3 - SiO_2$ в евтектиці $KBF_4 - KCl - K_2SiF_6$;

$ZrO_2 - BaO$ в евтектиці $NaF - ZrF_4$;

$La_2O_3 - Sm_2O_3$ в евтектиці $NaF - ZrF_4$;

$Al_2O_3 - SiO_2$ в евтектиці $NaF - ZrF_4$;

$TiO_2 - ZrO_2$ в евтектиці $NaF - ZrF_4$.

Серед досліджених прикладів сумісної розчинності оксидів зустрічаються випадки помірного негативного впливу на сумарну розчинність оксидів у сольовому флуорвмісному розплаві та значного негативного взаємного впливу на розчинність. І не зустрічалось випадку позитивного

впливу на сумарну розчинність оксидів при їх сумісній присутності у розплаві. Цей факт можна трактувати як прояв стеричного фактора у явищі розчинності в сольових розплавах. Тобто, можна пояснити тим, що молекули або йони оксидів металів займають вільні місця «дірки» чи «вакансії» у сольовому розплаві і конкурують між собою.

Таким чином, аналізуючи розчинність оксидів металів у флуоридних розплавах при порівняно низьких температурах ($450 \div 800$ °C), на підставі порівняння політерм розчинності (а саме аналогії їх температурної зміни для більшості досліджених прикладів), а також з урахуванням концентрації при сумісній розчинності оксидів металів у сольових розплавах слід зробити висновок, що у більшості досліджених прикладів відсутня суттєва хімічна взаємодія, яка б заперечувала прояв взаємозв'язку розмірів частинок (молекул та йонів) розчиненої речовини та просторових вакансій «дірок» у розплав-розчиннику. Слід припустити, що частка просторових вакансій зростає при застосуванні комплексних сполук (аніонів BF_4^- , SiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-}), що є однією з причин кращої розчинності оксидів металів у евтектичних розплавах, що містять комплексні аніони.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Семенченко В.К. Физическая теория растворов. – Вестн. МГУ. – 1947, вып. 5. – С. 49–59.
2. Делимарский Ю.К., Будераская Г.Г. Растворимость двуокисей титана, циркония и гафния в расплавленных фторидах щелочных металлов. Укр. хим. журн. – 1962. – т. 28. – № 5. – С. 565–570.
3. Волкович А.В. Взаимодействие оксидов щелочноземельных металлов с расплавом эквимольной смеси хлоридов калия и натрия. – Расплавы. – 1991. – № 4. – С. 24–30.
4. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. – НТК «Ин-т монокристаллов». – Харьков. – 2004. – 279 с.
5. Н.М. Барбин, А.П. Пекарь, В.Н. Некрасов, Л.Е. Ивановский. Растворимость оксидов щелочноземельных металлов в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl . – расплавы. – 1992. – № 2. – С. 41–48.
6. Р.М. Пшеничний, Р.М. Савчук, А.І. Самчук, А.О. Омельчук. Взаємодія оксидів рідкоземельних та перехідних металів у евтектичному розплаві LiF-NaF . – Укр. хім. журн. 2010. – т. 76. – № 9. – С. 12–16.
7. Белов С.Ф., Аваева Т.И., Середина Г.Д., Игумнов М.С. Химические реакции оксидов с расплавленными фторидами некоторых элементов I – III групп периодической системы Д.И. Менделеева. – Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1986. – № 2. – С. 77–83.
8. Бугаенко В.В., Більченко М.М. До питання сумісної розчинності оксиду алюмінію та діоксиду титану в криолітових розплавах. – Проблеми хімії. Збірник наукових праць СДПІ ім. А.С. Макаренка. – 1997. – С. 27–33.
9. Бугаенко В.В., Касьяненко Г.Я. Розчинність деяких оксидів металів у потрійній евтектиці $\text{K}^+, \text{Li}, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-$. Сьома наукова конференція “Львівські хімічні читання – 99”. 27 – 28 травня. Збірник наукових праць. – Львів. – 1999. – С. 20.
10. Бугаенко В.В., Копанева Н.М., Чередник І.М. Сумісна розчинність оксидів металів у евтектиці $\text{KBF}_4 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{ZrF}_6$ // Природничі науки. Збірник наукових праць. – Суми, СумДПУ. – 2004. – С. 151–156.
11. Пшеничний Р.М., Бугаенко В.В., Омельчук А.О. розчинність оксидів металів у розплаві $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$. // Укр. хім. журн. – 2009. – С. 28–33.
12. Бугаенко В.В., Чередник І.Н. Растворимость оксида титана в низкоплавких фторидных расплавах. Тези доповідей. XV Українська конференція з неорганічної хімії за міжнародною участю. К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”. – 2001. – С. 289.
13. Петренко Р.С., Бугаенко В.В. До питання розчинності оксидів металів у розплавах флуорцирконатів лужних металів. // Збірник наукових праць. – Суми, СумДПУ. – 2009. – ч. II. – С. 8–11.
14. Бугаенко В.В., Пшеничний Р.М. Розчинність діоксиду цирконію у флуорвмісних сольових розплавах. // Матеріали наукової конференції СумДПУ. – Суми. Вид-во СумДПУ. – 2006. – С. 258–259.
15. Бугаенко В.В.,

Пшеничний Р.М. розчинність оксидів еталів у сольових розплавах на основі флуоридів цирконію. // Матеріали наукової конференції СумДПУ. – Суми. Вид-во СумДПУ. – 2008. – С. 203-204. 16. Заключний науково-технічний звіт «Розчинність оксидів металів у низькоплавких багатокомпонентних сольових розплавах». Київ. УкрІНТЕІ. – 2002. – Номер звіту: 0202U006017. – 98 с. 17. Заключний науково-технічний звіт «Фізико-хімічні характеристики стану багатокомпонентних сольових розплавів у процесах утилізації відпрацьованого ядерного палива». Київ. УкрІНТЕІ. – 2010. – Номер звіту: 0210U003396. – 131 с.

РЕЗЮМЕ

В.В. Бугаєнко, І.Н. Чередник. Солевые фторсодержащие расплавы как ионные растворители.

Рассмотрено использование методов термического фазового анализа к изучению растворимости оксидов металлов во фторсодержащих солевых расплавах. Приведены выводы о закономерностях растворимости оксидов металлов во фторидных расплавах на основании экспериментального исследования 78 случаев растворимости оксидов металлов в интервале температур от эвтектической до 800⁰ С.

Ключевые слова: расплав, растворимость, оксид, фторсодержащие соединения, диаграмма плавкости, многокомпонентные системы.

SUMMARY

V.V. Bugaenko, I.M. Cherednyk. Flour-containing salt melts as ion dissolvers.

Implementation of thermal phase analysis methods into studying dissolving properties of metal oxides in flour-containing salt melts is considered in the article. The conclusions as far as consistent patterns of metal oxides dissolving properties in fluoride melts are concerned have been given on the basis of experimental research of 78 metal oxides dissolution cases at temperatures varying from eutectic to 800 °C.

Key words: melts, solubility, oxides, flour-containing salt melts, diagram of melting ability, multi-component systems.

УДК 546.05

В.А. Галагуз, Г.Я. Касьяненко

СИНТЕЗ ФЕРУМ (+3) ФЛУОРИДУ

Розроблена методика синтезу безводного Ферум (+3) флуориду із NH₄HF₂ та FeCl₃ з метою дослідження його поведінки у робочих рідинах рідинно-сольових реакторів четвертого покоління.

Ключові слова: Ферум флуорид, хімічний синтез.

Постановка проблеми. Ядерна енергетика є важливою складовою частиною виробництва електроенергії. Сьогодні вона краще, що має людство для виробництва дешевої електричної енергії на велику перспективу із забезпеченням ядерної, фізичної, екологічної і технічної безпеки в об'ємах, що відповідають потребам суспільства.

Розвиток ядерної енергетики відбувався у конкурентній боротьбі як із традиційними технологіями виробництва електроенергії, так і з альтернативними (відновлюваними) джерелами. Ключовими питаннями такої конкуренції в ХХІ столітті є безпека та економічність. Саме поведінка