

УДК 544.353;546.302-31;546.121

Р.Н. Пшеничный, А.А. Омельчук

**РАСТВОРИМОСТЬ TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO
В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ СИСТЕМЫ $LiF-NaF-KF$**

Методами изотермического насыщения, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), ИК-спектроскопии, дифференциально-термического анализа (ДТА) исследована растворимость оксидов титана, хрома и никеля в эвтектическом расплаве системы $LiF-NaF-KF$ в температурном интервале 873—1073 К. Установлено, что растворимость оксидов уменьшается при снижении кислотной силы катиона d -металла, образующего оксид.

ВВЕДЕНИЕ. Взаимодействие оксидов металлов с фторидными солевыми расплавами представляет не только теоретический, но и практический интерес в связи с широким применением их в электрометаллургии, металлообработке, высокотемпературном синтезе, атомной энергетике и других областях [1, 2].

Расплавленные смеси фторидов металлов с небольшим сечением захвата тепловых нейтронов рекомендованы в качестве носителей ядерного топлива (соединения урана, тория и т.д.) для атомных реакторов следующего поколения [3]. Одним из необходимых условий обеспечения надежного режима эксплуатации таких реакторов является контроль содержания кислородных примесей в топливной композиции. Вследствие образования нерастворимых оксосоединений нарушается нейтронно-энергетический баланс топливной композиции, создаются условия для протекания нежелательных химических взаимодействий с конструкционными материалами ядерных реакторов [4].

Несмотря на полученную в ходе многолетних исследований информацию о физико-химических свойствах оксидно-солевых систем неоднократные попытки найти общие закономерности растворимости оксидов металлов в расплавах не нашли своего решения. Это объясняется сложностью процессов взаимодействия, влияния химической природы компонентов, процессов комплексообразования, изменения характера взаимодействия оксидов с солевым расплавом в различных температурных интервалах. Данное обстоятельство требует проведения экспериментальных исследований применительно к конкретным оксидно-солевым системам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В данной работе исследована растворимость TiO_2 , Cr_2O_3 и NiO в эвтектической солевой смеси (% мол.) $LiF(46.5)-NaF(11.5)-KF(42)$ с температурой плавления 727 К [5]. Чистота использованных для исследований соединений, которые предварительно были прокалены при температуре 823 К в течение 2—2.5 ч, отвечала квалификации ч.д.а. и х.ч. Опыты проводили в атмосфере аргона, так как фторидные расплавы чувствительны к кислороду и влаге воздуха.

Исследование растворимости выполняли методом изотермического насыщения в температурном интервале 873—1073 К. Содержание переходного элемента в пробе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) [6], предварительно растворив образцы в смеси фтористоводородной и серной кислот [7].

Оксид переходного металла вносили в солевой расплав в виде порошка. Навеска оксида составляла 0.2 % мол. от массы растворителя и превышала ожидаемую растворимость при заданных условиях. Интервал насыщения и отстаивания был подобран предварительно проведенными опытами. Расплав выдерживали в печи в течение 1 ч при соответствующей температуре, периодически перемешивая платиновой мешалкой, затем отстаивали в течение 2 ч при той же температуре с целью разделения твердой и жидкой фаз. Температуру в печи поддерживали с точностью ± 2 К. После отстаивания часть расплава отбирали из тигля платиновым отборником и анализировали.

ИК-спектры с Фурье преобразованием записывали на спектрофотометре Tensor 37 в спектральной области $400-1500\text{ см}^{-1}$ на таблетирован-

© Р.Н. Пшеничный, А.А. Омельчук, 2011

ных образцах с бромидом калия.

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе марки Derivatograph Q1500 (F. Paulik–J. Paulik–L. Erdely), в платиновых тиглях и атмосфере высокочистого аргона. Температурный интервал нагревания 293–1073 К со скоростью 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Результаты экспериментальных исследований растворимости оксидов переходных металлов в эвтектическом расплаве показали, что с повышением температуры увеличивается переход оксида в солевую фазу. Растворимость NiO на два порядка ниже растворимости TiO₂ и Cr₂O₃. Политермы растворимости оксидов в координатах lnS–T⁻¹ представляют собой прямые линии (рис. 1, прямые 1–3). Ме-

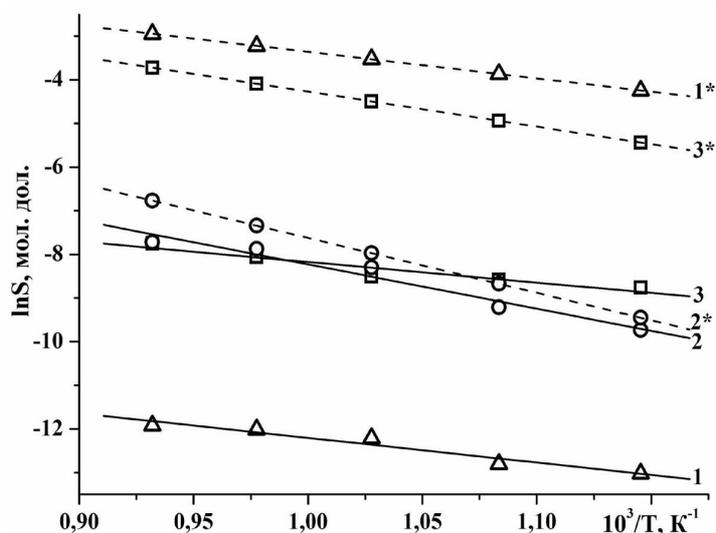


Рис. 1. Политермы растворимости оксидов переходных металлов в расплаве LiF–NaF–KF. Экспериментальные (1–3) и рассчитанные (1*–3*) значения: 1, 1* — NiO; 2, 2* — Cr₂O₃; 3, 3* — TiO₂.

тодом наименьших квадратов получены уравнения температурной зависимости растворимости оксидов:

$$\begin{aligned} \ln S &= -3.595 - 4534/T && \text{(для TiO}_2\text{);} \\ \ln S &= 1.522 - 9748/T && \text{(для Cr}_2\text{O}_3\text{);} \\ \ln S &= -7.166 - 5275/T && \text{(для NiO).} \end{aligned}$$

Процесс растворения оксидов в солевых расплавах может протекать по физическому, химическому или смешанному механизму [8, 9]. Физический механизм растворения оксидов реализуется за счет проникновения частичек оксида в дыр-

ки расплава–растворителя, количество и размер которых предопределяет его свободный объем. Химический механизм осуществляется в результате прохождения обменной или окислительно-восстановительной реакции в расплавленной смеси. Растворимость измеряется концентрацией растворенного вещества в растворе, которая находится в равновесии с веществом в твердой фазе. Зависимость растворимости твердого вещества в идеальном растворе от температуры выражается уравнением Шредера [10]:

$$\ln S = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(T - T_{\text{пл}})}{RTT_{\text{пл}}},$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — молярная теплота плавления растворенного вещества; $T_{\text{пл}}$ — температура его плавления [11]; T — температура, при которой определяется растворимость; S — количество растворенного вещества, выраженное в мольных долях.

Из уравнения следует, что с ростом температуры растворимость твердых веществ в идеальном растворе увеличивается и не зависит от природы растворителя, а определяется только теплотой плавления растворяющегося вещества.

Была рассчитана теоретическая растворимость TiO₂, Cr₂O₃ и NiO и сравнима с экспериментально полученными значениями (рис. 1). Для оксида хрома (III) эти значения практически совпадают, следовательно, расплав (LiF–NaF–KF)—Cr₂O₃ близок к идеальному раствору. А для оксидов никеля (II) и титана (VI) наблюдается значительное различие. Это явление может свидетельствовать о том, что процесс растворения данных оксидов отклоняется от идеального, предположительно, из-за химического взаимодействия между компонентами расплава.

Анализ полученных результатов показал, что растворимость исследованных оксидов снижается с уменьшением радиуса катиона, образующего оксид. Зависимость растворимости оксидов *d*-металлов от размеров катионов, а значит и от их электронного строения, свидетельствует о том, что данный процесс является результатом сложных ионно-молекулярных физико-химических взаимодействий.

Растворение оксидов металлов в ионных расплавах в определенной степени можно анализировать с позиции электронной теории кислот и ос-

нований Льюиса. Согласно последней, катионы металла по отношению к анионам O^{2-} выступают кислотами. Для количественной оценки "кислотности" катионов было предложено [12] использовать параметр Z , характеризующий кислотную силу катиона:

$$Z = p - 7.7\chi + 8,$$

где $p = z/r^2$ — поляризуемая сила катиона (z — заряд катиона; r — радиус катиона); χ — электроотрицательность.

Данный параметр учитывает как ионную, так и ковалентную составляющие в энергии связи М–О. Катионы, имеющие $Z < 0$, предложено классифицировать как кислоты с большим вкладом ковалентной связи, а катионы с $Z > 0.66$ — как кислоты, обладающие высокой степенью ионности связи. Обработка полученных данных показала, что существует определенная корреляционная зависимость между параметром Z и растворимостью оксидов в бинарных фторцирконатных расплавах. С увеличением "кислотности" катиона, доли ионной связи растворимость соответствующего оксида увеличивается. В таблице приведена зависимость растворимости оксидов от параметра Z . Для оценки параметра Z использовали значение r по Р. Шеннону [13], а χ — по Л. Полингу.

Зависимость растворимости оксидов от параметров катиона

Оксид	Средняя растворимость, % мол.	Z	r , Å	χ
NiO	0.0005	-2.51	0.690	1.91
Cr ₂ O ₃	0.0247	3.15	0.615	1.66
TiO ₂	0.0259	7.07	0.605	1.54

Из приведенных в таблице значений видно, что оксид никеля, в отличие от оксидов хрома и титана, характеризуется высокой ковалентностью связи и, возможно, по этой причине имеет очень низкую растворимость в ионном расплаве-растворителе.

Был проведен ДТА образцов эвтектической смеси LiF–NaF–KF с оксидами титана, хрома и никеля, содержание которых составляло 5 % мол. Установлено, что при плавлении эвтектики с Cr₂O₃ и NiO температура плавления смеси соответствует температуре плавления самой эвтектики, что составляет 727 К. А в случае с TiO₂

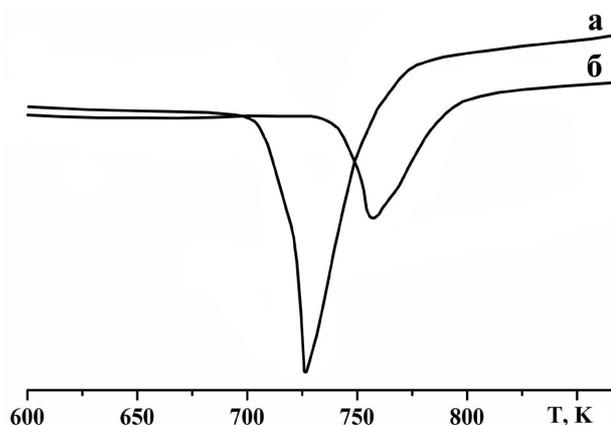


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ образцов: *a* — LiF–NaF–KF, *б* — LiF–NaF–KF + TiO₂.

температура плавления увеличивается до 758 К (рис. 2). Данный эффект может быть свидетельством протекания гетерогенной реакции расплавленной эвтектической смеси с оксидом.

Исследование быстро охлажденных образцов расплавленных фаз с оксидами (5 % мол.) методом ИК-спектроскопии позволили получить дополнительную информацию о взаимодействии между компонентами реакционной смеси.

Анализ полученных результатов показал, что на ИК-спектрах системы LiF–NaF–KF + TiO₂ (рис. 3, *a*) в области 400—550 см⁻¹ фиксируются полосы поглощения, характерные для деформационных и валентных колебаний связи Ti–O, которые присутствуют на спектре оксида титана

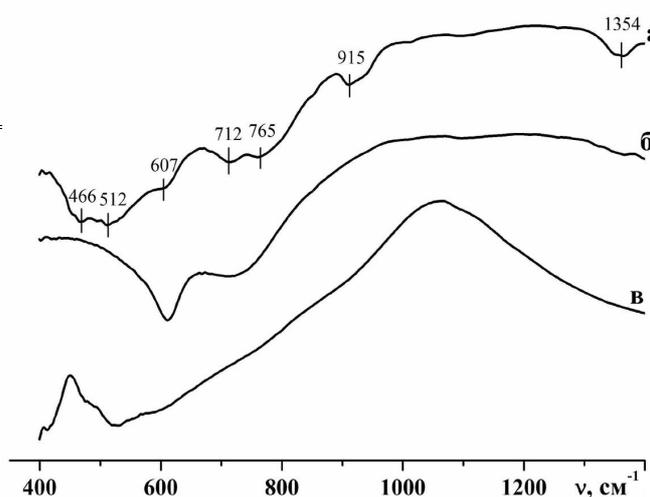


Рис. 3. ИК-спектры образцов: *a* — TiO₂; *б* — LiF–NaF–KF; *в* — LiF–NaF–KF + TiO₂.

(рис. 3, в). В области 600—800 см⁻¹ наблюдаются три полосы поглощения с максимумами 607, 712 и 765 см⁻¹, первые две характерны для эвтектической смеси LiF—NaF—KF (рис. 3, б), а третья отвечает внеплоскостным деформационным колебаниям молекулы TiOF₂ [14]. Полоса поглощения при 912 см⁻¹ относится к колебаниям связи Ti—O при комбинации решетки из Ti—O и Ti—F [15]. Полоса поглощения при 1354 см⁻¹ характерна для соединения TiF₄·H₂O и может быть отнесена к колебаниям связи Ti—F.

Из приведенного выше следует, что при растворении оксида титана происходит его химическое взаимодействие с фторидным расплавом с образованием оксофторидов титана. На ИК-спектрах образцов LiF—NaF—KF + Cr₂O₃ и LiF—NaF—KF + NiO новых соединений найдено не было.

ВЫВОДЫ. Таким образом, полученные результаты показали, что растворимость оксидов *d*-металлов растет с увеличением температуры во всех исследованных системах. Средняя растворимость оксидов в исследованном температурном интервале увеличивается в следующей последовательности: NiO < Cr₂O₃ < TiO₂. Температурная зависимость растворимости удовлетворительно аппроксимируется линейным уравнением.

Данные ИК-спектроскопии, ДТА и теоретических расчетов дают основания полагать, что растворение TiO₂ происходит в результате химического взаимодействия. Растворимость Cr₂O₃ практически совпадает с теоретически рассчитанными значениями. Для системы с TiO₂ и NiO наблюдается отрицательное отклонение от идеального состояния.

РЕЗЮМЕ. Методами ізотермічного насичення, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), ІЧ-спектроскопії, диференційно-термічного аналізу (ДТА) досліджено розчинність оксидів титану, хрому та нікелю в евтектичному розплаві системи LiF—NaF—KF у тем-

пературному інтервалі 873—1073 К. Встановлено, що розчинність оксидів зменшується при зниженні кислотної сили катіона *d*-металу, що утворює оксид.

SUMMARY. The solubility of the oxides of titanium, chromium and nickel in the eutectic melt LiF—NaF—KF was investigated by the methods of isothermal saturation, mass spectrometry, inductively coupled plasma (ICP-MS), IR-spectroscopy, differential-thermal analysis (DTA) in the temperature range 873—1073 K. It was established that the solubility of oxides decreases with decreasing acid strength of the cation *d*-metal forming oxide.

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
2. Gaune-Escard M. Molten salts: from fundamentals to applications. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002.
3. Блинкин В.Л., Новиков В.М. Жидкосольевые ядерные реакторы. -М.: Атомиздат, 1978.
4. Яковлев Г.Н., Мясоедов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Силин В.И. // Радиохимия. -1979. -№ 5. -С. 687—692.
5. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Системы тройные, тройные взаимные и более сложные / Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.:Л.: АН СССР, 1961. -Т. 2.
6. Moens L., Jakubowski N. // *Analyt. Chem.* -1998. -**70**, № 7. -Р. 251—256.
7. Пономаренко О.М., Самчук А.Л., Красюк О.П. *та ін.* // Мінералог. журн. -2008. -**30**, № 4. -С. 97—103.
8. Волкович А.В., Солодкова М.В., Сигайлов М.В., Сальникова С.Г. // *Расплавы.* -2010. -№ 1. -С. 56—63.
9. Скриптунов И.Н., Зарубицкий О.Г. // *Укр. хим. журн.* -2007. -**73**, № 9. -С. 37—39.
10. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых систем. -Киев: Наук. думка, 1974.
11. Самсонов В.Г. Физико-химические свойства окислов. -М.: Металлургия, 1978.
12. Zhang Y. // *Inorg. Chem.* -1982. -**21**. -Р. 3889—3893.
13. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr.* -1976. -**32**, № 5. -Р. 751—767.
14. Laptash N.M., Maslennikova I.G., Kaidalova T.A. // *J. Fluorine Chem.* -1999. -**99**. -Р. 133—137.
15. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.01.2011