

УДК 544.353

Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук

ВЗАЄМОДІЯ ДІОКСИДУ ТИТАНУ З ЕВТЕКТИЧНИМИ СОЛЬОВИМИ СУМІШАМИ ФТОРИДІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ І ТЕТРАФТОРИДУ ЦИРКОНІЮ

Методом ізотермічного насичення досліджено розчинність TiO_2 в евтектичних фторидних розплавах систем LiF—ZrF_4 , NaF—ZrF_4 та KF—ZrF_4 у температурному інтервалі 873—1073 К. Вміст титану в пробі визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS). Виявлено, що за однакової температури рівноважний вміст діоксиду титану збільшується зі зростанням іонного радіусу лужного металу, що входить до складу розплаву-розчинника. Залежність розчинності від температури задовільно апроксимується рівнянням прямої в координатах $\ln S—1/T$. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що розчинення є результатом хімічної взаємодії TiO_2 з фторцирконатним розплавом із утворенням фтортитанатів лужних металів. Досліджено вплив розчиненого оксиду на електропровідність розплавленої сольової суміші.

ВСТУП. Іонні розплави знайшли широке застосування у сучасних галузях промисловості в якості реакційних середовищ [1, 2]. Зокрема, без них неможливе отримання металів з високим негативним значенням електродного потенціалу (серед яких лужні, лужно-земельні, рідкісноземельні метали, алюміній) та сплавів на їх основі. Розплавлені сольові суміші фторидів деяких металів (LiF , NaF , KF та ZrF_4) у наш час є одними з найбільш перспективних для створення ядерних реакторів на рідкому паливі, які дозволяють працювати не тільки в енергогенеруючому режимі, але й "допалювати" відходи діючих ядерних реакторів [3, 4].

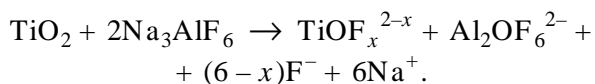
Оксигеновмісні домішки в розплавлених сольових сумішах є найбільш поширеними. Їхній вплив на технологічні процеси частіше за все негативний та проявляється у зв'язуванні реагентів кислотного характеру (катіони, поліядерні аніони, кислотні гази) та утворенні нерозчинних або малодисоційованих продуктів у розплаві-розчиннику. Це приводить до сповільнення основного процесу в результаті зниження рівноважної концентрації вихідних реагентів, утворення включень оксидів у металах, які отримують електролізом іонних розплавів, включення нерозчинних частинок у монокристали, корозії конструкційних матеріалів тощо.

Таким чином, виявлення кількісних залежностей та закономірностей реакцій, пов'яза-

них з участю оксидних іонів в іонних розплавах взагалі й у фторидних зокрема, має важливе наукове і прикладне значення.

Аналіз літературних даних показав, що систематичні дослідження розчинності TiO_2 у фторцирконатних розплавах не проводили. Досить добре вивчена розчинність діоксиду титану у криолітних розплавах, перспективних в електрометалургії. Авторами роботи [5] досліджена розчинність TiO_2 у розплаві Na_3AlF_6 і сумішах $\text{Na}_3\text{AlF}_6—\text{AlF}_3$. Максимальна розчинність оксидів титану зростає майже в два рази при введенні AlF_3 у порівнянні з чистим криолітом, що пояснюється більшою хімічною активністю, яка приводить до утворення комплексних іонів TiF_6^{2-} . За однакових температур розчинність значених оксидів у криоліті нижча, ніж в індивідуальних фторидних розплавах [6]. Більш повно розчинність TiO_2 у криоліті вивчена в роботі [7], де підтверджена хімічна взаємодія оксиду титану з фторидним розплавом і показана температурна залежність розчинності.

Автори роботи [8] подають процес розчинення діоксиду титану у вигляді:



У роботі [9] запропонований механізм розчинення TiO_2 у криолітному розплаві з додаванням оксиду алюмінію. Дослідження показало,

що найбільш ймовірним є утворення сполук TiOF_2 та Na_2TiO_3 , перша з яких домінує при низькій концентрації Al_2O_3 , а друга — при більш високій.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. У даному повідомленні представлені результати досліджень розчинності діоксиду титану в евтектичних сумішах (% мол.) $\text{LiF}(51)\text{—ZrF}_4(49)$, $\text{NaF}(50.5)\text{—ZrF}_4(49.5)$ та $\text{KF}(58)\text{—ZrF}_4(42)$. Чистота використаних для досліджень реактивів відповідає кваліфікації ч.д.а і х.ч. Експерименти проводили в атмосфері високочистого аргону, оскільки фторидні розплави чутливі до кисню та вологи повітря. Дослідження виконували методом ізотермічного насичення в температурному інтервалі 873—1073 К.

Платиновий тигель з наважкою евтектичної суміші й оксиду масою 15 г поміщали в циліндричну піч шахтного типу. Наважка оксиду становила 1.5 % мол. від маси розчинника і перевищувала очікувану розчинність при заданих умовах. Розплав витримували в печі протягом 1.5 год при відповідній температурі, періодично перемішуючи платиновою мішалкою, потім відстоювали при цій же температурі з метою розділення твердої і рідкої фаз. Температуру в печі підтримували з точністю ± 2 К. Після відстоювання частину розплаву відбирали з тигля платиновим відбірником і аналізували. Вміст титану в пробі визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS ELEMENT-2) [10], попередньо перевівши зразок у розчин нітратної кислоти.

Рентгенівські дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінення). Диференційно-термічний аналіз виконували на дериватографі марки Derivatograph Q1500 системи F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey, у платинових тиглях і в атмосфері аргону. Температурний інтервал нагрівання — 293–1100 К. Швидкість нагрівання — 10 град/хв.

Електропровідність фторидних розплавів вивчали за допомогою моста змінного струму Р 5083 в інтервалі частот 0.1—100 кГц при температурі 973 К. Для дослідів використовували комірку з двома жорстко закріпленими паралельними електродами, які занурювали в розплав на глибину 10 мм [11]. В якості електродів застосовували платиновий дріт діаметром 0.5 мм.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Отримані ре-

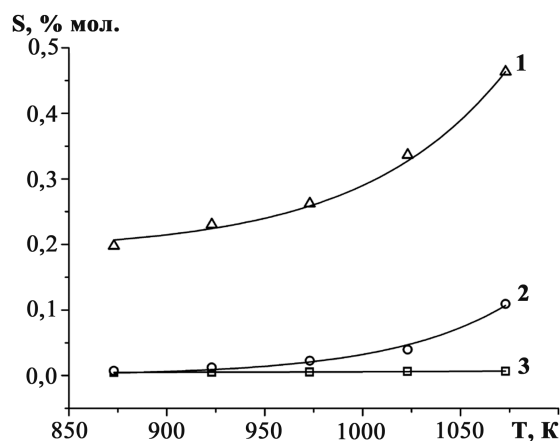


Рис. 1. Політерми розчинності TiO_2 у фторцирконатних розплавах: 1 — KF—ZrF_4 ; 2 — NaF—ZrF_4 ; 3 — LiF—ZrF_4 .

зультати показали, що розчинність оксиду титану IV зростає з підвищенням температури (рис. 1) та задовільно апроксимується рівнянням прямої в координатах $\ln S\text{—}1/T$. Методом найменших квадратів були визначені коефіцієнти цих прямих та одержані наступні рівняння політерм розчинності:

$$\begin{aligned} \ln S &= -7.926 - 1792/T, & \text{LiF—ZrF}_4, \\ \ln S &= 4.301 - 12210/T, & \text{NaF—ZrF}_4, \\ \ln S &= -1.498 - 4240/T, & \text{KF—ZrF}_4. \end{aligned}$$

На сьогодні відсутня загальноприйнята точка зору на механізм і кінетику розчинення оксидів в іонних розплавах. Вважають, що розчинення є результатом як фізичної, так і хімічної взаємодії оксиду і розплаву-розчинника. Фізичний механізм реалізується за рахунок проникнення частинок TiO_2 у порожнини (дірки) розплаву-розчинника, кількість та розмір яких визначають його вільний об'єм.

За хімічним механізмом процес розчинення може відбуватись за схемою [12]:



У найпростішому випадку розчинення можна представити як результат послідовних процесів плавлення оксиду і змішування його з розплавом-розчинником. Залежність розчинності кристалічних речовин від температури у випадку утворення ідеального розчину виражається рівнянням Ле-Шательє–Шредера [13]:

$$\ln x = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right),$$

Зміна енергії Гіббса (ΔG , кДж/моль) гетерогенної рівноваги розчинення TiO_2 в евтектичних фторцирконатних розплавах при 973 К

Розплав–розчинник	$\Delta G_{\text{експ}}^0$ *	$\Delta G_{\text{надл}}^0$
LiF—ZrF_4	79.5	43.1
NaF—ZrF_4	67.8	31.4
KF—ZrF_4	48.1	11.7

* $\Delta G_{\text{теор}}^0 = 36.4$ кДж/моль.

де x — мольна частка компонента в насиченому розчині; $\Delta H_{\text{пл}}$ — мольна теплота плавлення розчиненої речовини [14]; $T_{\text{пл}}$ — температура плавлення компонента; T — температура, при якій визначається розчинність. Підставивши значення $\ln x$ у вираз $\Delta G_{\text{теор}}^0 = -RT \ln S$, отримаємо значення вільної енергії Гіббса утворення ідеального розчину.

Зміну енергії Гіббса утворення насичених розчинів TiO_2 у фторидному розплаві можна оцінити, використавши експериментальні дані з розчинності S за рівнянням $\Delta G_{\text{експ}}^0 = -RT \ln S$. Результати розрахунків енергій Гіббса представлені в таблиці. Вираз

$$\Delta G_{\text{надл}}^0 = \Delta G_{\text{експ}}^0 = \Delta G_{\text{теор}}^0$$

характеризує відхилення розчину від ідеального стану та відповідає величині надлишкової парціальної енергій Гіббса, яка враховує вплив

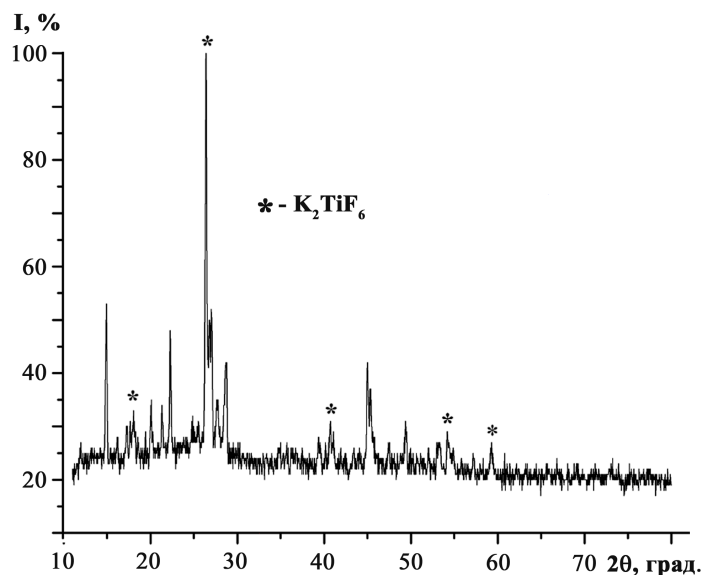


Рис. 2. Дифрактограма придонного осаду системи $(\text{KF—ZrF}_4) + \text{TiO}_2$.

розплаву–розчинника на розчинність оксиду титану IV.

Порівняння результатів термодинамічних розрахунків за теоретичними та експериментальними даними свідчить про те, що розчинення TiO_2 у фторидних розплавах супроводжується хімічною взаємодією зі складовими компонентами розчинника, що обумовлює відхилення від ідеального стану. Зменшення величини $\Delta G_{\text{надл}}^0$ зі збільшенням радіусу катіону лужного металу, що входить до складу розплаву–розчинника, може свідчити про зменшення внеску хімічної взаємодії в розчинення даного оксиду.

Методом рентгенофазового аналізу придонних осадів були визначені продукти взаємодії розплаву–розчинника з оксидом титану IV. У системі $\text{KF—ZrF}_4\text{—TiO}_2$ було ідентифіковано фтортитанат калію (рис. 2). У системах $\text{LiF—ZrF}_4\text{—TiO}_2$ та $\text{NaF—ZrF}_4\text{—TiO}_2$ нових сполук знайдено не було. Але слід відмітити, що в результаті розчинення оксиду титану в даних сольових сумішах відбувається утворення легкої сполуки титану, яка випаровується з розплаву–розчинника.

Методом диференційно-термічного аналізу було встановлено, що найбільша втрата маси спостерігається у літійвмісній системі, найменша — у калійвмісній (рис. 3). У системі $(\text{LiF—ZrF}_4) + \text{TiO}_2$ інтенсивна втрата маси спостерігається через 70 К після плавлення евтектичної суміші (рис. 3, а). На кривій ДТА відмічені ендоефекти при 790 К, що відповідають плавленню евтектичної суміші, та 806 К — інконгруентному плавленню сполуки Li_2ZrF_6 , яка є однією зі складових композицій даного складу. Ендоефект при 870 К можна віднести до взаємодії розплаву з оксидом. У системі $(\text{NaF—ZrF}_4) + \text{TiO}_2$ інтенсивне випаровування починається одразу після плавлення евтектичної суміші, а при температурах вищих за 925 К стає менш інтенсивним. На кривій ДТА спостерігаються два ендоефекти (рис. 3, б). Перший, при температурі 792 К, відповідає плавленню евтектичної суміші, а при 832 К його можна пов'язати також із взаємодією розплаву з оксидом. У системі $(\text{KF—ZrF}_4) + \text{TiO}_2$ втрата маси починається через 120 К після плавлення евтектичної суміші (рис. 3, в). Крива ДТА має три ендоефекти. Ефект при 693 К відповідає плавленню

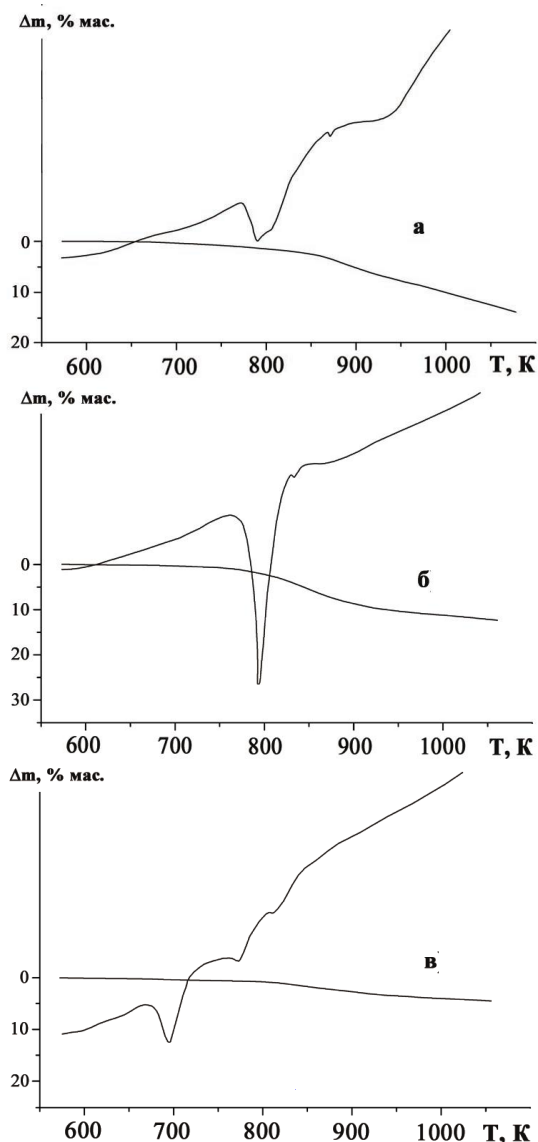


Рис. 3. ДТА та ТГА криві для зразків з добавкою 10 % мас TiO_2 : а — LiF-ZrF_4 ; б — NaF-ZrF_4 ; в — KF-ZrF_4 .

ню самої евтектики, при 772 К його можна віднести до плавлення сполуки KZrF_5 , яка є однією зі складових евтектики, при 813 К — до взаємодії розплаву-розчинника з TiO_2 .

Легкими сполуками, що утворюються у фторцирконатних розплавах-розчинниках, можуть бути фтортитанати лужних металів, які при температурі плавлення частково розкладаються з утворенням тетрафториду титану [15]:

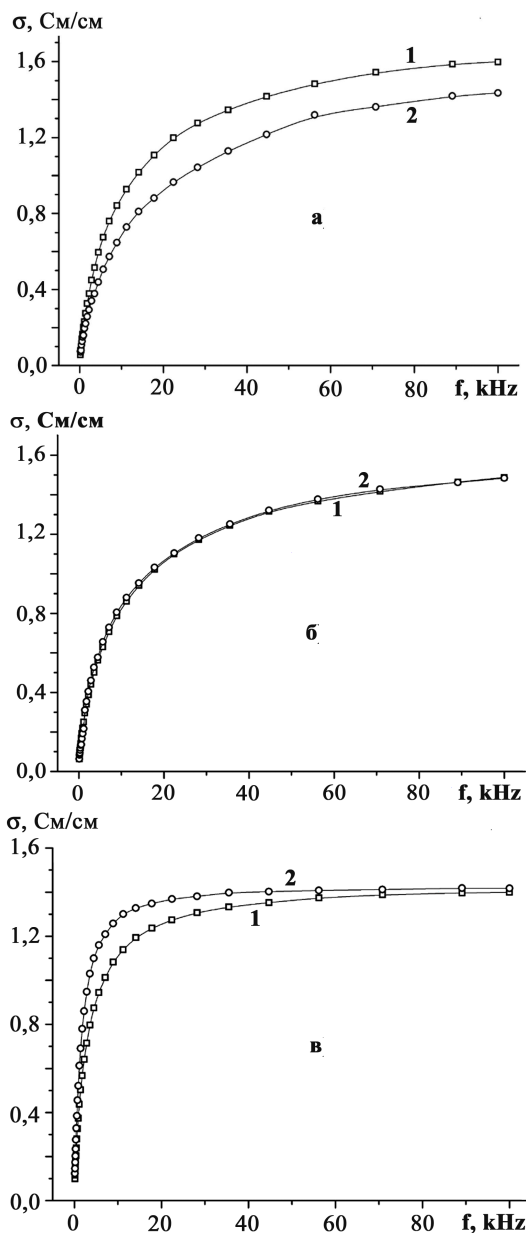


Рис. 4. Вплив розчиненого діоксиду титану на провідність розплавленого електроліту при 973 К: а — LiF-ZrF_4 ; б — NaF-ZrF_4 ; в — KF-ZrF_4 . 1 — евтектичний розплав; 2 — евтектичний розплав + TiO_2 .

де М — Li, Na та К.

Найстійкішим з фтортитанатів є K_2TiF_6 , який має найвищу температуру плавлення.

Методом електрохімічного імпедансу досліджений вплив розчиненого оксиду на електропровідність евтектичних розплавів фторцирконатних систем при 923 К. Було встановлено,

що при розчиненні діоксиду титану в системі LiF—ZrF_4 спостерігається зменшення провідності розплаву–розчинника (рис. 4, а). Дане явище може бути наслідком випаровування фторвмісної сполуки титану. У системі NaF—ZrF_4 розчинений TiO_2 не впливає на провідність розплавленого електроліту (рис. 4, б). А у KF—ZrF_4 відмічається незначне збільшення даної величини (рис. 4, в). Цей ефект може бути наслідком утворення більш рухливих комплексних іонів титану.

ВИСНОВКИ. Таким чином, отримані результати показали, що рівноважний вміст діоксиду титану в евтектичних фторцирконатних розплавах–розчинниках збільшується зі зростанням іонного радіусу лужного металу, що входить до складу сольової суміші. Розчинність оксиду в усіх досліджених системах зростає з підвищенням температури та задовільно апроксимується рівнянням прямої в напівлогарифмічних координатах $\ln S—1/T$.

Одержані дані свідчать, що розчинення TiO_2 є результатом головним чином хімічної взаємодії оксиду з фторидним розплавом, внаслідок чого утворюються фтортитанати лужних металів.

РЕЗЮМЕ. Методом изотермического насыщения исследована растворимость TiO_2 в эвтектических фторидных расплавах систем LiF—ZrF_4 , NaF—ZrF_4 и KF—ZrF_4 в температурном интервале 873—1073 К. Содержание титана в пробе определено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Обнаружено, что при одинаковой температуре равновесное содержание диоксида титана увеличивается с ростом ионного радиуса щелочного металла, входящего в состав расплава-растворителя. Зависимость растворимости от температуры удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой в координатах $\ln S—1/T$. Рентгенофазовым анализом установлено, что растворение является результатом химического взаимодействия TiO_2 с фторцирконатным расплавом с образованием фтортитанатов щелочных металлов. Исследовано влияние растворенного оксида на электропроводность расплавленной солевой смеси.

SUMMARY. The solubility of TiO_2 in eutectic fluoride melts of systems LiF—ZrF_4 , NaF—ZrF_4 and KF—ZrF_4 was investigated by the methods of isothermal saturation in the temperature range 873—1073 K. The concentration of titanium in the sample was determined by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). Revealed that at the same temperature equilibrium content of titanium dioxide increases with increasing ionic radius of alkali metal that is part of the melt-solvent. Dependence of solubility on temperature satisfactorily approximated by the equation in line coordinates $\ln S—1/T$. X-ray diffraction analysis revealed that dissolution is the result of chemical interaction with TiO_2 fluorzirconate melt with the formation fluoritanate alkali metals. The influence of dissolved oxide in the electrical conductivity of molten salt mixture was investigated.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gaune-Escard M. Molten salts: from fundamentals to applications. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002.
2. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
3. Bowman C.D. // Annu. Rev. Part. Sci. -1998. -**48**. -P. 505—556.
4. Яковлев Г.Н., Мясоедов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Силин В.И. // Радиохимия. -1979. -№ 5. -С. 687—692.
5. Чернов Р.В., Крымов А.П., Нерубащенко В.В. и др. // Сб.: Электрохимические и термодинамические свойства ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1977. -С. 71—75.
6. Делимарский Ю.К., Будераская Г.Г. // Укр. хим. журн. -1962. -**28**, № 5. -С. 565—570.
7. Нерубащенко В.В., Бугаенко В.В., Бильченко М.Н. // Там же. -1996. -**62**, № 5. -С. 19—21.
8. Sterten A., Skar O. Aluminium. -1988. -**64**. -P. 1051—1054.
9. Jentoftsen T.E., Lorentsen O., Dewing E.W. et al. // Metallurgical and materials transactions B. -2002. -**33**. -P. 909—913.
10. Moens L., Jakubowski N. // Analyt. Chem. -1998. -**70**, № 7. -P. 251—256.
11. Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П., Молчанова Н.Г. // Расплавы. -2006. -№ 4. -С. 45—50.
12. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. -Л.: Наука, 1971.
13. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых систем. -Киев: Наук. думка, 1974.
14. Справочник. Физико-химические свойства окислов / Под ред. В.Г.Самсонова. -М.: Металлургия, 1978.
15. Лучинский Г.П. Химия титана. -М.: Химия, 1971.