

9. Зырянов В.В. // Неорган. матеріали. -2006. -**42**, № 1. -С. 94—100.
10. Mazon T., Zaghete M.A., Varela J.A. et al. // Ceram. Intern. -2006. -**26**. -P. 727—731.
11. Hayes J.M., Gururaja T.R., Geoffroy G.L., Cross L.E. // J. Mater. Sci. Lett. -1987. -**5**, № 10. -P. 396—400.
12. Belsick J.R., Halliyal A., Kumar U., Newnham R.E. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1987. -**66**, № 4. -P. 664—667.
13. Lee D.H., Kim N-K. // Mat. Lett. -1998. -**34**. -P. 299—304.
14. Halliyal A., Kumar U., Newnham R.E., Cross L.E. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1987. -**66**. -P. 671—674.
15. Nomura S., Arima H. // Jap. J. Appl. Phys. -1972. -**11**. -P. 358—362.
16. Lu X.C.J., Chen X.M. // J. Electroceram. -2001. -**7**. -P. 127—131.
17. Yamashira Y., Furukawa O., Harata M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -1985. -**24**. -P. 1027—1029.
18. Villegas M., Cabollero A.G., Newnham R.E. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2000. -**83**. -P. 141—147.
19. Kumar U., Cross L.E. // Ibid. -1992. -**75**, № 8. -P. 2155—2164.
20. Белоус А.Г., Овчар О.В., Крамаренко А.В. и др. // Неорган. матеріали. -2007. -**43**, № 3. -С. 1—4.
21. Yun S., Wang X. // Mater. Chem. Phys. -2006. -**98**. -P. 62—65.
22. Lu X.J., Chen X.M. // J. Electrocer. -2001. -**7**. -P. 127—131.
23. Lim L.C., Liu R. // J. Amer. Ceram. Soc. -2002. -**85**, № 11. -P. 2817—2826.
24. Zhu W., Kholkin A.L., Mantas P.Q., Baptista J.L. // Ibid. -2001. -**84**, № 8. -P. 1740—1744.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 13.09.2009

УДК 546.16:33.831

Р.М. Пшеничний, В.В. Бугаєнко, А.О. Омельчук

РОЗЧИННІСТЬ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ У РОЗПЛАВІ NaF—ZrF₄

Методами термічного фазового аналізу досліджено розчинність оксидів металів (TiO₂, ZrO₂, PbO₂, BaO, SiO₂, MgO, PbO, Ga₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃) в евтектичних розплавах системи NaF—ZrF₄. Отримано політерми розчинності в інтервалі 550—800 °С. Наведено дані спільної розчинності оксидів у сольовому розплаві.

Характер взаємодії оксидів металів з флуоридними сольовими розплавами має не тільки практичний, але й теоретичний інтерес у зв'язку з широким застосуванням цих розплавів в електрометалургії, металообробці, високотемпературному синтезі, атомній енергетиці та інших областях.

Незважаючи на накопичення даних про фізико-хімічні властивості оксидно-сольових систем в останні десятиліття та неодноразові спроби знайти загальні закономірності розчинності оксидів металів у флуоридних розплавах, ця проблема остаточного вирішення не знайшла внаслідок складності процесів взаємодії, впливу хімічної природи компонентів, процесів комплексоутворення, зміни характеру взаємодії оксидів з сольовим розплавом у різних температурних інтервалах. Дана обставина вимагає проведення експериментального дослідження при розгляді конкретних оксидно-сольових систем.

Серед сольових флуорвмісних розплавів особливе місце займають низькоплавкі розплави системи NaF—ZrF₄ у зв'язку з розробкою технологій утилізації відпрацьованого ядерного палива шляхом трансмутації довгоживучих нуклідів у розплавлено-сольовому ядерному реакторі [1].

Необхідною умовою надійного функціонування таких розплавів є контроль за вмістом домішок йонів кисню та умовами утворення нерозчинних оксидних фаз актинідів, РЗЕ, продуктів ядерних перетворень. Формування таких фаз обумовлює локальне збільшення радіоактивності та температури плавлення паливної суміші, спричиняє перебіг небажаних побічних хімічних реакцій [1, 2].

У зв'язку з цим визначення розчинності оксидів металів, що утворюються в розплавлено-сольових паливних композиціях, є актуальною не лише науковою, але й прикладною задачею. Ана-

ліз літературних даних показав, що систематичні дослідження розчинності оксидів металів у розплавах NaF—ZrF₄ не проводили.

Дослідженню розчинності оксидів металів у флуоридних сольових розплавах присвячені окремі роботи [2—6, 9]. За даними роботи [3] розчинність ZrO₂ у розплавленій суміші флуориду натрію та тетрафлуориду цирконію, де вміст ZrF₄ складає 5, 10, 20, 25 % мол., при температурах 900, 1000, 1050 °C становить не більше 2.5 % мас.

У роботі [4] методом ізотермічного насичення вивчена розчинність оксидів титану, цирконію і гафнію в розплавленому флуориді натрію при температурах 1000, 1100, 1200 °C. Виявлено, що розчинність оксидів зростає з температурою, а також зменшується в ряду TiO₂, ZrO₂, HfO₂. Аналіз експериментальних даних показує, що зниження розчинності в ряду названих оксидів відповідає температурам їх плавлення, що погоджується з рівнянням Шредера.

Авторами роботи [5] методом ізотермічного насичення при температурі 1000 °C встановлено, що розчинність ZrO₂, La₂O₃, CeO₂, CaO, CdO у гептафлуорцирконаті супроводжується хімічною взаємодією, внаслідок якої утворюються оксофлуориди.

У керованих прискорювачем ядерних реакторах нового покоління в якості носія ядерного палива запропоновано використовувати еквімолярну суміш флуоридів натрію і цирконію. Згідно з діаграмою плавкості [6] в системі NaF—ZrF₄ існує досить широкий (30—50 % мол. ZrF₄) інтервал низькотемпературних (до 550 °C) сумішей завдяки утворенню двох евтектичних і двох перитектичних точок. Даний концентраційний інтервал характеризується утворенням комплексних сполук 2NaF·ZrF₄, 3NaF·2ZrF₄, 7NaF·6ZrF₄, 3NaF·4ZrF₄. Очевидно, що утворення кількох комплексних аніонів певним чином повинно впливати на здатність розплаву розчинювати оксиди металів.

Для дослідження розчинності нами були обрані як розчинники дві низькоплавкі сольові суміші з різним співвідношенням NaF і ZrF₄, які відповідають евтектикам на діаграмі плавкості: 1) 59.5 % мол. NaF та 40.5 % мол. ZrF₄, $t_{\text{пл}} = 505$ °C; 2) 50.5 % мол. NaF та 49.5 % мол. ZrF₄, $t_{\text{пл}} = 512$ °C.

Розчинність оксидів металів у вибраних розплавах вивчали методом термічного фазового аналізу. Суть даного методу полягає в тому, що точки, які відповідають початку кристалізації оксиду з йонного розплаву, встановлювали не тільки

в режимі охолодження, але й нагрівання по зниженню останніх кристалів при поступовому нагріванні (10—12 °C за хвилину) та перемішуванні. Температуру вимірювали на установці, яка включала платина—платино-родієву термопару та цифровий мілівольтметр В7-23. Криві охолодження та нагрівання записували за допомогою приладу ЛКД-3. Солі плавили в циліндричній печі електроопору. У зв'язку з високою температурою та агресивністю фторидних розплавів для дослідів використовували платиновий тигель.

Розплави системи NaF—ZrF₄ достатньо чутливі до атмосферного кисню та вологи, що вимагає значних витрат сухого аргону для створення інертної атмосфери в ході експерименту. При нестачі аргону на поверхні розплаву утворюється непрозора важкорозчинна плівка з оксифлуоридів та оксиду цирконію. Склад плівки підтверджено рентгенофазовим аналізом.

У досліджуваних флуоридних розплавах зміна температури початку кристалізації (або кінця плавлення) при зміні концентрації оксиду на 0.1 % мол. складає 30—50 °C, що забезпечує достатньо високу чутливість експерименту, при застосуванні платина—платино-родієвої термопари із звичайною для візуально-політермічного фазового аналізу точністю визначення температури кристалізації 5 °C.

Результати досліджень розчинності наведені в табл. 1. Розчинність оксидів при зазначених температурах визначали графічно за політермами розчинності, що зображені на рис. 1, а, б. Похибка визначення розчинності за даними термічного фазового аналізу для досліджуваних розплавів складає менше 0.05 % мол.

Аналіз отриманих результатів показав, що між розчинністю оксидів (SiO₂, TiO₂, ZrO₂, PbO₂, BaO, MgO, PbO, Ga₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃) в евтектичній сольовій суміші та вільними енергіями Гіббса існує деяка кореляційна залежність. Чим більш від'ємне значення ΔG° певного оксиду, тим менша його розчинність у дослідженому розплаві. Виключення складають оксид плюмбуму (II), оксид плюмбуму (IV) та оксид лантану. Це відображено в табл. 2.

Порівняння нахилу ліній ліквідусу на діаграмах плавкості (рис. 1, а, б) зі значеннями, розрахованими за рівнянням Шредера, свідчить про незначне відхилення від ідеальності, що може зумовлюватися відсутністю значної хімічної взаємодії оксидів з йонним розплавом у дослідженому ін-

Т а б л и ц я 1

Розчинність оксидів металів у евтектичних розплавах 1, 2

Оксид	Розчинність оксиду в евтектичній суміші, % мол.		
	600 °С	700 °С	800 °С
Евтектичний розплав 1			
SiO ₂	0.10	0.40	0.90
TiO ₂	0.10	0.40	0.90
ZrO ₂	0.10	0.30	0.80
PbO ₂	0.25	0.60	1.10
BaO	0.20	0.50	1.60
MgO	0.15	0.50	1.50
PbO	0.25	0.65	1.10
Ga ₂ O ₃	0.15	0.40	0.70
Al ₂ O ₃	0.05	0.15	0.40
La ₂ O ₃	0.10	0.25	0.60
Sm ₂ O ₃	0.10	0.20	0.40
Евтектичний розплав 2			
SiO ₂	0.75	1.10	1.80
ZrO ₂	0.30	0.65	0.95
La ₂ O ₃	0.30	0.40	0.80

Т а б л и ц я 2

Залежність розчинності оксиду від DG^0 [7, 8]

Оксид	$-\Delta G^0$, кДж/моль	$t_{пл}$, °С	Розчинність при 800 °С, % мол.
Sm ₂ O ₃	1728	2270	0.40
La ₂ O ₃	1707	2280	0.60
Al ₂ O ₃	1581	2050	0.40
Ga ₂ O ₃	996	1740	0.70
ZrO ₂	1038	2680	0.80
TiO ₂	887	1855	0.90
SiO ₂	824	1710	0.90
MgO	569	2800	1.50
BaO	552	595	1.60
PbO ₂	213	290, розкл.	1.10
PbO	188	890	1.10

тервалі температур. З одинадцяти оксидів, розчинність яких була вивчена, криві ліквідусу мають дещо інший характер лише в оксидів магнію

та барію в евтектичному розплаві 1 та оксиду силіцію в евтектичному розплаві 2.

Порівнюючи розчинність SiO₂, ZrO₂, La₂O₃ в двох евтектичних сумішах з різним співвідношенням NaF та ZrF₄, бачимо, що розчинність дещо вища при більшому вмісті флуориду цирконію.

Розчинення оксидів у багатокомпонентних розплавах, безперечно, є складним процесом, який не можна пояснити тільки фізичним розчиненням та електростатичною взаємодією складових розплаву. Інтенсивність і характер хімічної взаємодії оксидів з компонентами розплаву суттєво змінюється при різних температурних умовах. Важлива також роль сольватації, яку досить складно описати для багатокомпонентного розчинника і яка змінюється при зміні температури. Тому складно дати кількісну характеристику впливу факторів різного рівня на хімічну взаємодію.

Доречно припустити, що у випадку незначного хімічного внеску збільшення розчинності оксиду в присутності комплексних йонів, які значно більші за розмірами порівняно з простими йонами, відбувається за рахунок збільшення “вакансій” — “дірок” у розплаві, які можуть займати молекули оксидів.

При розгляді природи розчинності оксидів металів у евтектичних багатокомпонентних флуоридних розплавах корисну інформацію може дати дослідження поведінки оксидів при їх одночасному сумісному розчиненні у розплаві [9].

При цьому слід чекати адитивного підсумовування розчинності кожного з оксидів, якщо при цих температурних умовах оксиди не взаємодіють хімічно між собою, та з компонентами розплаву.

У випадку, коли така взаємодія є, спільна підсумкова розчинність може бути або більшою, або, навпаки, меншою. Тобто характер спільної розчинності двох оксидів може бути індикатором рівня взаємодії компонентів у розплаві. Хоча ця ознака можна вважати лише якісною оцінкою характеру взаємодії компонентів, але в умовах багатокомпонентних флуоридних розплавів, якщо вибір кількісних та структурних методів дослідження обмежений, цей прийом є доречним.

З метою з'ясування взаємного впливу оксидів розчинених у флуоридному розплаві нами була досліджена сумісна розчинність оксидів попарно в мольному співвідношенні 1:1. Отримані дані представлені в табл. 3.

Величини сумісної розчинності оксидів при зазначених температурах знайдені графічно за

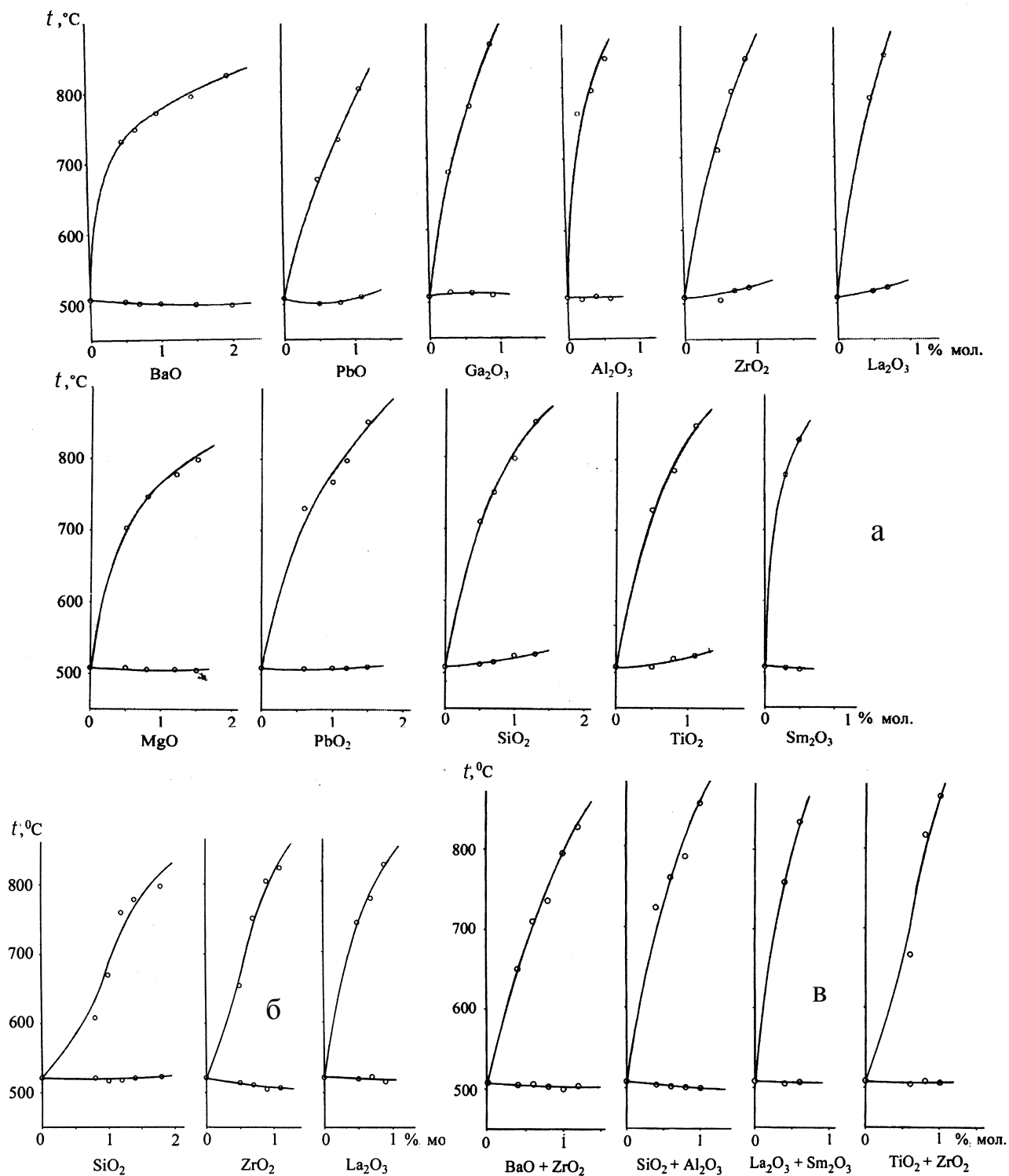


Рис. 1. Політерми розчинності SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , PbO_2 , BaO , MgO , PbO , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 в евтектичному розплаві 1 (а); SiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 в евтектичному розплаві 2 (б); BaO і ZrO_2 , SiO_2 і Al_2O_3 , La_2O_3 і Sm_2O_3 , TiO_2 і ZrO_2 в евтектичному розплаві 1 (в).

Т а б л и ц я 3

Сумісна розчинність оксидів в евтектичному розплаві 1

Оксид	Розчинність оксидів, % мол.				
	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C
BaO + ZrO ₂	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	0.30	0.40	0.60	0.80	1.00
TiO ₂ + ZrO ₂	0.60	0.65	0.70	0.80	0.90
La ₂ O ₃ + Sm ₂ O ₃	0.20	0.30	0.40	0.50	0.70

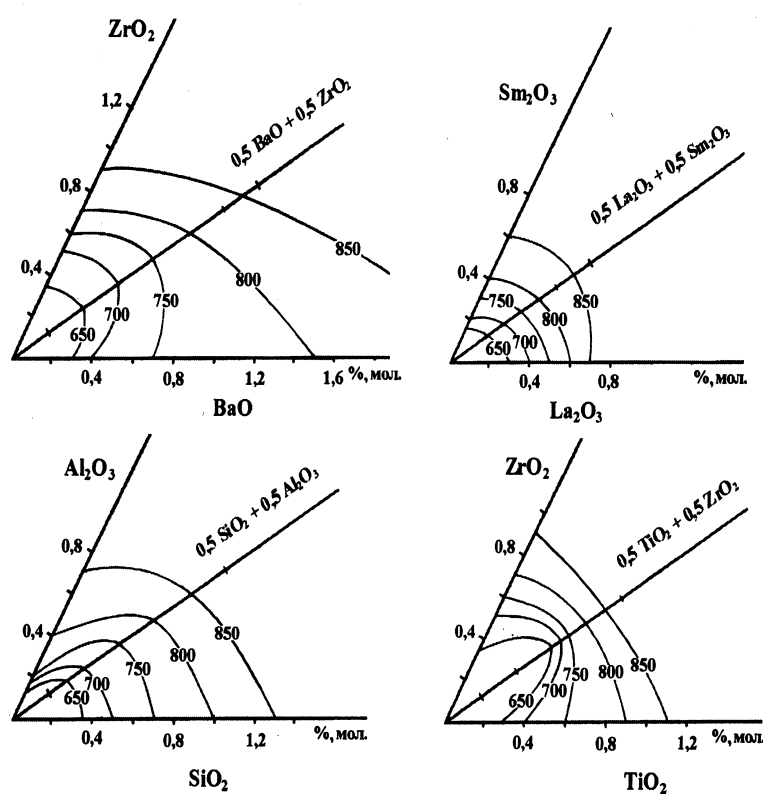


Рис. 2. Сумісна розчинність BaO і ZrO₂, SiO₂ і Al₂O₃, La₂O₃ і Sm₂O₃, TiO₂ і ZrO₂ в евтектичному розплаві 1.

політермами розчинності (рис. 1, в). На фрагментах концентраційних трикутників (рис. 2) показані ізотерми сумісної розчинності відповідних оксидів. Склад евтектики відображено точкою (вершиною трикутника) початку координат.

Аналізуючи фрагменти діаграм плавкості, слід відмітити відсутність екстремального ходу ізотерм, що відповідають сумісній розчинності оксидів при зазначених температурах. Аналогія в характері ізотерм розчинності спостерігається

для оксидів металів з різною валентністю та відмінними за своїми кислотно-основними властивостями.

Аналізуючи сумісну розчинність оксидів у досліджених зразках, ми з'ясували, що вона є майже середнім арифметичним між значеннями індивідуальної розчинності відповідних оксидів. Незалежного зростання сумарної розчинності в евтектичному розплаві не відбувається. Тобто спостерігається "конкуренція" між оксидами за "вакансії" розчинності в розплаві.

Ця закономірність для евтектичних розплавів NaF—ZrF₄ має важливе практичне значення, оскільки багато оксидів мають подібну структуру і близькі параметри кристалічних ґраток, тому утворення одного з них може спричинити співосадження інших.

Отримані результати свідчать, що на розчинність досліджених оксидів більшою мірою впливає склад розчинника, ніж природа оксидів.

РЕЗЮМЕ. Методами термического фазового анализа исследована растворимость оксидов металлов (TiO₂, ZrO₂, PbO₂, BaO, SiO₂, MgO, PbO, Ga₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃) в эвтектических расплавах системы NaF—ZrF₄. Получены политермы растворимости в интервале температур 550—800 °C. Приведены данные растворимости оксидов в солевом расплаве.

SUMMARY. This communication presents the results of investigation of the solubility oxides metals (TiO₂, ZrO₂, PbO₂, BaO, SiO₂, MgO, PbO, Ga₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃) in molten sodium and zirconium fluorides mixture. Investigation were carried out using methods thermal phase analysis. Polyterms of solubility in the range of temperatures 550—800 °C are received. The presents date of solubilities oxides in molten salt mixture.

1. Bowman C.D. // Proc. III Intern. conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7–11, 1999.
2. Яковлев Г.Н., Мясоедов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Силин В.И. // Радиохимия. -1975. -№ 5. -С. 687—693.
3. Fontana A., Winand R. // CHIMIE MINERALE. -1967. -264. -P. 768—771.
4. Делимарский Ю.К., Будераская Г.Г. // Укр. хим.

- журн. -1962. -28, № 5. -С. 565—570.
- Белов С.Ф., Лагутина Г.Д., Аваева Т.И. IV Всесоюзн. конф. по физ. хим. ион. распл. и тв. электр. -Киев, 1976. -Ч. 1. -С. 93, 94.
 - Barton C.J., Grimes W.R., Insley H. // Phys. Chem. -1958. -62. -Р. 665—676.
 - Справочник. Свойства неорганических соединений

/ Под ред. А.И. Ефимова. -Л.: Химия, 1983.

- Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. -М.: Химия, 1968.
- Бугаєнко В.В., Копанева Н.М., Чередник І.М. Природничі науки. Зб. наук. праць. -Суми: СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2004. -С. 151—154.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Сумський державний педагогічний університет
ім. А.С. Макаренка

Надійшла 11.02.2009

УДК 661.183.1.12.18

**С.С. Ставицкая, В.В. Стрелко, Т.П. Петренко, Н.В. Сыч, В.М. Викарчук,
Н.Н. Цыба, С.И. Трофименко**

СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ *

Представлен краткий обзор данных по синтезу и исследованию полученных комбинированных сорбентов (КС) различной природы. Изучены структурные характеристики, сорбционная способность к веществам-маркерам, ионам тяжелых металлов (Cd, Co, Cu, Zn, Fe, Ni, Pb) и радионуклидам (РН) композитов на основе специально модифицированной волокнистой углеродной составляющей (АУВ-М) и палыгорскита (Ультрасорб); модифицированного угля из дробленной фруктовой косточки КАУ_м и эламина (Карбоксикам), а также КАУ_м и биокмплесов природного происхождения (условное название Карбодон). Они проявляют высокую селективность сорбции по ¹³⁷Cs (коэффициент распределения $K_d \sim 30000$), высокую поглощательную способность по ⁹⁰Sr ($K_d \sim 600$, Ультрасорб), увеличивают приблизительно на 20 % естественную элиминацию инкорпорированных РН (Ультрасорб), обладают антиоксидантными свойствами (Карбоксикам) и биологической активностью (Ультрасорб, Карбодон), эффективно сорбируют ионы тяжелых металлов, прежде всего, свинца, кадмия, железа и меди. Предложены пути возможного применения КС.

Метод энтеросорбции приобрел особое значение после Чернобыльской катастрофы в связи с необходимостью выведения из организма человека и животных радионуклидов (РН); актуален он и по сей день. В качестве сорбентов применяют активные угли, полученные на основе природного и синтетического сырья, различные неорганические поглотители, полиальдегиды, синтетические ионообменные смолы, пористые сополимеры, некоторые материалы растительного происхождения [1]. Целесообразность и высокая эффективность средств и приемов сорбционной медицины убедительно и неоднократно доказаны. Од-

нако при воздействии энтеросорбентов могут проявляться неблагоприятные эффекты. Так, есть данные [2], указывающие на возможность связывания в желудочно-кишечном тракте некоторых пищеварительных ферментов, продуктов гидролиза, возможна сорбция биологически активных веществ.

Поэтому проблема создания научных основ синтеза, разработка технологии получения эффективных энтеросорбентов нового типа с улучшенными сорбционными свойствами была и остается актуальной.

Проведенная сравнительная оценка функциональных свойств энтеросорбентов, имеющих на

* Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины в рамках комплексной программы фундаментальных исследований "Новейшие медико-биологические проблемы и окружающая среда человека".