



УКРАЇНА

(19) UA (11) 94829 (13) C2
(51) МПК (2011.01)
C01G 25/04 (2006.01)
C01D 3/20 (2006.01)
C01D 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ ОКСИГЕНУ З ФЛУОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ

1

(21) а201000664
(22) 25.01.2010
(24) 10.06.2011
(46) 10.06.2011, Бюл.№ 11, 2011 р.
(72) БУГАЄНКО ВАЛЕРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ, КАСЬЯ-
НЕНКО ГЕННАДІЙ ЯКОВИЧ, ПШЕНИЧНИЙ РО-
МАН МИКОЛАЙОВИЧ
(73) СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ А.С. МАКАРЕНКА
(56) Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Розчинність
оксидів металів у сольових розплавах на основі
флуоридів натрію та цирконію. Всеукраїнська кон-
ференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразін-

2

ські читання-2009» Тези доповідей, 21-22 квітня
2009 р., С. 47-78
Свойства неорганических соединений. Справоч-
ник. [Под ред. Ефимова А.И.] - Л.: Химия, 1983. -
392 с.
(57) Спосіб видалення Оксигену з оксидно-
сольової суміші на основі флуоридів Цирконію та
Натрію, який **відрізняється** тим, що до оксидно-
сольової суміші додають розрахунковими порція-
ми тетрафлуороборат Натрію і процес проводять у
розплаві при температурі, вищій за температуру
плавлення тетрафлуороборату Натрію.

Винахід належить до атомної енергетики. У зв'язку з розробкою безпечних технологій в атомній енергетиці перспективним є використання рідинно-сольових ядерних реакторів, в яких застосовуються розплави на основі флуоридів Цирконію та Натрію. Рідинно-сольові реактори на сьогодні розглядаються як установки, у яких можна буде спалювати трансуранові елементи, що утворюються в традиційних реакторах при опроміненні ядерного палива. Це дозволить знизити екологічні загрози та фінансові витрати, пов'язані, зокрема, із захороненням відпрацьованого ядерного палива.

Однією із проблем є забруднення флуоридних розплавів сполуками Оксигену (оксидами металів і неметалів, гідроксидами, оксифлуоридами). Особливо це має місце, коли у складі розплаву присутні елементи - хороші комплексоутворювачі та метали, що мають значну спорідненість до Оксигену. Такою проблемою, зокрема, є здатність флуоридів Цирконію до засвоєння Оксигену внаслідок взаємодії з атмосферним киснем та парою води, що міститься в атмосферному повітрі.

Задачею винаходу є оптимізація процесу видалення із робочого розплаву рідинно-сольових реакторів важкорозчинних оксидів металів (зокрема ZrO_2) шляхом їх хімічної трансформації у розчинні флуориди.

Відомо кілька способів вилучення Оксигену з безводних сумішей оксигеновмісних сполук, наприклад продування висушеного газоподібного Гідро-

гену флуориду (HF). Процес відбувається за реакцією [1]



Але застосування Гідрогену флуориду ускладнюється необхідністю залучення додаткового спеціального устаткування для отримання газуватого HF, його корозійною активністю, токсичністю. А у випадку роботи з розплавленими солями виникають додаткові труднощі при барботуванні газу через розплав (вибір матеріалів, стійких у флуоридному розплаві та ін.).

Для вилучення Оксигену із сольових сумішей застосовують твердий гідрогендифлуорид амонію ($NH_4F \cdot HF$) [2]. Але для вилучення Оксигену з сольового флуоридного розплаву (температура вище $400^\circ C$) застосування гідрогендифлуориду амонію є неефективним внаслідок його термічної нестійкості і низької температури сублімації, що унеможливорює введення цієї сполуки в об'єм розплавленої сольової суміші. Температура сублімації флуориду амонію $167^\circ C$ [3].

Таким чином, відомі способи очищення флуоридних систем від оксигеновмісних сполук неефективні для застосування у флуоридних розплавах.

Нами запропоновано та експериментально перевірено застосування флуороборатів лужних металів для вилучення Оксигену з сольового розплаву та переведення при цьому малорозчинних оксидів металів у розчинні флуориди.

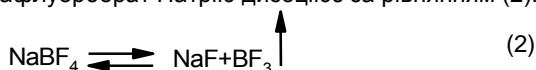
(19) UA (11) 94829 (13) C2

При додаванні NaBF_4 до флуоридних розплавів системи NaF-ZrF_4 відбуваються такі процеси:

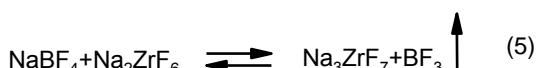
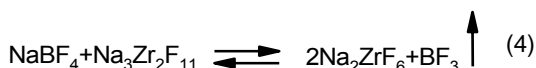
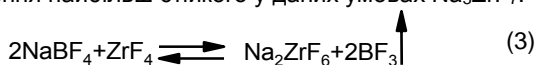
1. NaBF_4 необмежено розчиняється у розплавах NaF-ZrF_4 .

Цей процес розпочинається при температурі 384°C (температура утворення евтектики в системі $\text{NaBF}_4\text{-NaF}$) і посилюється при підвищенні температури.

2. Одночасно при підвищенні температури тетрафлуороборат Натрію дисоціює за рівнянням (2):

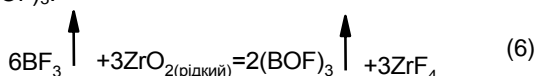


3. Крім того відбувається витіснення BF_3 Цирконію флуоридом та флуорцирконатами до утворення найбільш стійкого у даних умовах Na_3ZrF_7 .

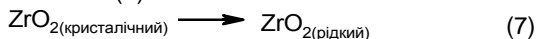


Утворення таких продуктів підтверджено рентгенофазовим аналізом.

4. Флуорид Бору взаємодіє з оксигеновмісними сполуками з утворенням оксифлуориду Бору $(\text{BOF})_3$:



Оксифлуорид Бору є сполукою з неполярною будовою та високою пружністю пари при температурах дослідів [4]. Газоподібний $(\text{BOF})_3$ залишає розплав і виносить Оксиген у газову фазу. Взаємодія розчиненого у розплаві ZrO_2 з розплавленим NaBF_4 відбувається без кінетичних затруднень, практично миттєво. Зменшення концентрації ZrO_2 у розплаві веде до зміщення рівноваги між осадом і розплавом (7):



Приклад 1.

При роботі із розплавленими сольовими сумішами евтектичного складу системи NaF-ZrF_4 (1. 59,5 мол. % NaF та 40,5 мол. % ZrF_4 , з температурою плавлення 505°C ; 2. 50,5 мол. % NaF та 49,5 мол. % ZrF_4 , з температурою плавлення 512°C) у

незахищених атмосферних умовах на поверхні розплаву утворюється нерозчинна непрозора плівка, що складається з діоксиду Цирконію та його оксифлуоридів. Кількість речовини нерозчинної плівки збільшується з часом і при перемішуванні розплаву плівка переходить в осад, який складається в основному з ZrO_2 (доведено рентгенофазовим аналізом порошку за допомогою дифрактометра ДРОН-2,0).

Додавання порцій NaBF_4 веде до розчинення як плівки, так і осаду на дні платинового тигля.

Таким чином, додавання в розплав NaBF_4 призводить до трансформації важкорозчинних оксигеновмісних сполук Цирконію у безкисневі, добре розчинні у флуоридному розплаві системи NaF-ZrF_4 .

Приклад 2.

Евтектичний розплав системи NaF-ZrF_4 плавиться при температурі 505°C [5].

Додаємо до флуоридного розплаву 1 мас. % діоксиду Цирконію і підвищуємо температуру розплаву до повного розчинення осаду діоксиду Цирконію. Охолоджуємо та вимірюємо температуру кристалізації. Температура початку кристалізації розплаву (кінець плавлення твердої сольової суміші) підвищується до 804°C . При охолодженні до 505°C випадає осад ZrO_2 білого кольору. Дослід проводимо в атмосфері висушеного аргону з метою запобігання взаємодії флуоридного розплаву з киснем повітря.

Додаємо до розплаву порцію NaBF_4 з розрахунку на додану кількість ZrO_2 до евтектичного розплаву системи NaF-ZrF_4 та нагріваємо суміш до 600°C протягом 20-30 хвилин. Осад розчиняється. Внаслідок цієї операції температура початку кристалізації знижується до 505°C , що свідчить про зникнення тугоплавкого ZrO_2 з розплаву. Втрата маси кількісно відповідає виділенню оксифлуориду бору $(\text{BOF})_3$. В результаті додавання NaBF_4 розплав збагачується на NaF та ZrF_4 . При необхідності підтримання стехіометричного складу евтектики (59,5 мол. % NaF та 40,5 мол. % ZrF_4) можливе корегування складу шляхом додавання до розплаву ZrF_4 або інших сольових композицій збагачених на ZrF_4 .

Згідно систематичних досліджень, проведених нами, розчинність ZrO_2 в евтектичному розплаві системи NaF-ZrF_4 (59,5 мол. % NaF та 40,5 мол. % ZrF_4) залежить від температури у такій послідовності:

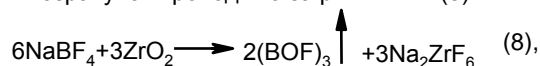
оксид	600 °C		700 °C		800 °C	
	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %
ZrO_2	0,1	0,12	0,3	0,36	0,8	0,96

Таким чином, додавання розрахованих порцій NaBF_4 до розплаву, що містить нерозчинний (у твердій фазі) діоксид Цирконію веде до розчинення осаду внаслідок процесу взаємодії трифлуориду Бору з діоксидом Цирконію з утворенням летких продуктів.

Приклад 3.

Розрахунок кількості NaBF_4 для обробки розплаву NaF-ZrF_4 масою 100 г, що містить 1 мас. % ZrO_2 .

Розрахунок проводимо за рівнянням (8)



яке враховує достатню кількість флуору для утворення легкої сполуки $(\text{BOF})_3$.

За рівнянням реакції на 369,654 г ZrO_2 необхідно 658,752 г $NaBF_4$. Таким чином, на 100 г флуоридного розплаву, що містить 1,0 г ZrO_2 необхідно витратити 1,783 г $NaBF_4$.

Доведений нами спосіб видалення Оксигену з флуоридних розплавів на прикладі $NaBF_4$ як джерела BF_3 у розплаві, може бути реалізований за допомогою флуороборатів інших лужних металів, але він має переваги у тому, що не вносить в розплав $NaF-ZrF_4$ інших забруднюючих катіонів. Це має високу цінність у зв'язку з розробкою теоретичних основ використання розплавів системи $NaF-ZrF_4$ як розчинника у ядерних реакторах.

Література.

1. Руководство по неорганическому синтезу//под ред. Г. Брауэра. Изд-во «Мир» - М.: 1985. - Том 1. – 319 с.

2. Тихомирова Е.Л., Макаров Д.В., Калинин В.Т. Взаимодействие пентаоксида ниобия с гидродифторидом аммония. - УХЖ. - 2008. - Т. 53, № 7 - С. 1068-1072.

3. Свойства неорганических соединений. Справочник. [Под ред. Ефимова. А.И.] - Л.: Химия, 1983. - 392 с.

4. Буз Г. и Мартин Д. Химия трехфтористого бора и его соединения. Изд-во Иностранной литературы. - Москва, 1955. - 277 с.

5. Barton C.J., Grimes W.R., Insley H., and other. Phase Equilibria in the Systems $NaF-ZrF_4$, UF_4-ZrF_4 and $NaF-ZrF_4-UF_4$ //Journ. Phys. Chem. - 1958. - 62. - p. 665-676.