

УДК 546.64+546.65

**РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ И УРАНА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ
И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**А.Б. Иванов¹, В.А. Волкович^{1*}, А.В. Щетинский¹, А.С. Мухамадеев¹,
А.А. Рыжов¹, А.И. Петров¹, Ю.Д. Афонин¹¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

Расплавы на основе смесей галогенидов щелочных и/или щёлочно-земельных металлов могут служить перспективными рабочими средами для получения редкоземельных металлов (РЗМ) методами высокотемпературного электролиза или для пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива в котором РЗМ находятся как продукты деления. Фторидные или фторидно-хлоридные расплавы могут быть использованы при высоких температурах, позволяя получать жидкие РЗМ, тем самым облегчая разделение металла и солевого расплава. Одной из проблем использования фторидных или фторидно-хлоридных расплавов является возможность образования фтора или фреонов на аноде. Чтобы этого избежать электролизную ванну можно питать оксидами РЗМ, которые будут являться источником как самих редкоземельных металлов, так и оксид-ионов. В процессе электролиза оксид-ионы будут окисляться до кислорода, приводя к образованию оксидов углерода (II) и (IV) на углеродном аноде. Одним из факторов, ограничивающих питание электролизной ванны оксидами РЗМ является их ограниченная растворимость в галогенидных расплавах.

Целью работы являлось определение влияния температуры и состава расплава на растворимость оксидов РЗМ в галогенидных расплавах. Эксперименты проводили в расплавах на основе смесей $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$, содержащих 20 или 75 мол. % CaF_2 ; $\text{BaCl}_2\text{--BaF}_2$, содержащих 15 или 73 мол. % BaF_2 ; эквимольной смеси $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ и эвтектической смеси NaCl--NaF (34 мол. % NaF).

Растворимость оксидов РЗМ определяли методом изотермического насыщения. Время, необходимое для достижения равновесия между твёрдыми оксидами РЗМ и солевым расплавом определяли в предварительной серии экспериментов. Для сравнения поведения 4f- и 5f-элементов была измерена растворимость диоксида урана.

Температуры плавления приготовленных солевых смесей определяли с помощью дифференциального термического анализа. Полученные значения составили 1034,0 °C для $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ (50 мол. %); 643,6–644,0 °C для $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ (20 мол. %); 1070,6 °C для $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ (75 мол. %);



847,0 °C для $\text{BaCl}_2\text{--BaF}_2$ (15 мол. %); 948,5 °C для $\text{BaCl}_2\text{--BaF}_2$ (73 мол. %); 680,0 °C для NaCl--NaF (34 мол. %).

Измерения проводили при температурах до 1400 °C в атмосфере аргона. Нижняя граница температурного диапазона составляла от 700 до 1100 °C в зависимости от температуры плавления солевой смеси. Для измерений были использованы оксиды иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима и самария. Для оценки возможного взаимного влияния различных редкоземельных элементов на растворимость их оксидов в расплавленных солях была выполнена отдельная серия измерений по определению растворимости смеси оксидов РЗМ. При этом в солевом расплаве определяли концентрацию каждого редкоземельного элемента, присутствовавшего в смеси.

Растворимость оксидов РЗМ увеличивается с температурой. Пример влияния температуры на растворимость оксида неодима в различных расплавах представлена на рисунке 1. Из полученных данных видно, что растворимость оксида неодима максимальна в расплавах на основе солевых смесей $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ (50 мол. %) и $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ (75 мол. %).

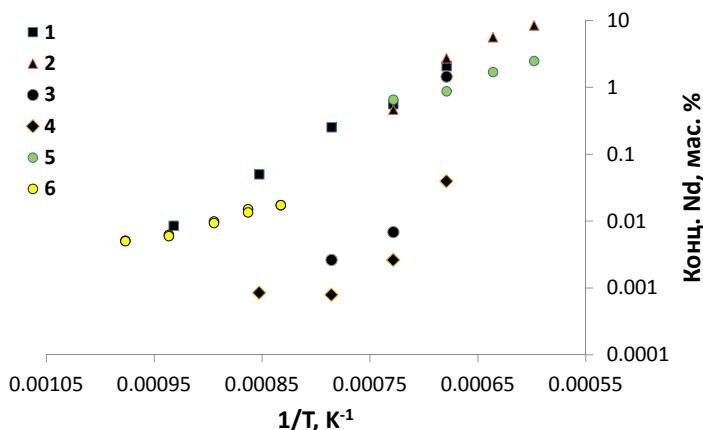
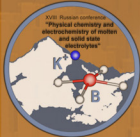


Рисунок 1. Концентрация неодима в расплавах на основе смесей галогенидов щелочноземельных и щелочных металлов, насыщенных Nd_2O_3 . Состав расплава: $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ 20 мол. % (1); $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ 75 мол. % (2); $\text{BaCl}_2\text{--BaF}_2$ 73 мол. % (3); $\text{BaCl}_2\text{--BaF}_2$ 15 мол. % (4); $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ 50 мол. % (5); NaCl--NaF 34 мол. % (6).

Для исследованных систем были получены уравнения температурных зависимостей концентрации неодима (мол. %) в насыщенных расплавах от обратной абсолютной температуры (K^{-1}):
расплав $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ (50 мол. %), 1373–1673 К

$$\lg[\text{Nd}] = 3,1009 - 4640/T; \quad (1)$$



расплав $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ (20 мол. %), 973–1473 К

$$\lg[\text{Nd}] = 4,5645 - 6764/T; \quad (2)$$

расплав $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ (75 мол. %), 1373–1673 К

$$\lg[\text{Nd}] = 6,5968 - 9651/T; \quad (3)$$

расплав $\text{BaCl}_2\text{--BaF}_2$ (15 мол. %), 1173–1473 К

$$\lg[\text{Nd}] = 4,6938 - 9309/T; \quad (4)$$

расплав $\text{BaCl}_2\text{--BaF}_2$ (73 мол. %), 1273–1473 К

$$\lg[\text{Nd}] = 17,004 - 25215/T; \quad (5)$$

расплав NaCl--NaF (34 мол. %), 1024–1201 К:

$$\lg[\text{Nd}] = 4.5645 - 6764/T; \quad (6)$$

Для установления возможного влияния природы редкоземельного элемента на растворимость его оксида была определена растворимость оксидов ряда РЗМ в расплаве $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ (20 мол. %). Полученные данные представлены на рисунке 2. Видно, что самая низкая растворимость (в мас. %) наблюдается для оксидов иттрия и церия.

Для исследованных оксидов были получены уравнения температурных зависимостей концентрации РЗЭ (мол. %) в насыщенных расплавах на основе эвтектической смеси $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ (20 мол. %) от обратной абсолютной температуры (K^{-1}):

оксид иттрия, 1034–1363 К

$$\lg[\text{Y}] = 2,8396 - 4914/T; \quad (7)$$

оксид лантана, 1017–1344 К

$$\lg[\text{La}] = 4,7362 - 6609/T; \quad (8)$$

оксид церия, 1027–1352 К

$$\lg[\text{Ce}] = 4,4388 - 6685/T; \quad (9)$$

оксид празеодима, 1026–1343 К

$$\lg[\text{Pr}] = 4,3985 - 6210/T; \quad (10)$$

оксид самария, 1077–1348 К

$$\lg[\text{Sm}] = 3,9283 - 5716/T. \quad (11)$$

Для оксида неодима зависимость была приведена выше, уравнение (2).

При определении растворимости смеси оксидов РЗМ оказалось, что присутствующие оксиды оказывают взаимное конкурирующее действие. Концентрации индивидуальных РЗМ в насыщенном расплаве были ниже, чем получались при растворении индивидуальных оксидов РЗЭ. Суммарная же концентрация РЗМ в расплаве оказалась на уровне кон-



концентраций индивидуальных РЗМ (неодима, самария и др.), полученных при определении растворимости индивидуальных оксидов. Таким образом, для оценки растворимости суммы оксидов РЗЭ в хлоридно-фторидных расплавах можно использовать данные по растворимости индивидуальных оксидов РЗЭ, в частности оксида неодима.

С целью сравнения поведения 4f- и 5f-элементов было рассмотрено растворение двуокиси урана в хлоридно-фторидных расплавах. Диоксид урана обладает заметной растворимостью в фторидных расплавах, но практически не растворим в большинстве хлоридных расплавов. Для оценки растворимости диоксида урана в хлоридно-фторидном расплаве была проведена выдержка расплава $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ (75 мол. %) в контакте с UO_2 при 1094 °С. Анализ солевой фазы после четырёхчасовой выдержки показал, что содержание урана в расплаве составляло $0,021 \pm 0,003$ мас. %, что соответствует содержанию диоксида урана $0,023 \pm 0,003$ мас. % или растворимости UO_2 0,023 г/кг расплава. При повышении температуры до 1300 °С растворимость UO_2 в указанном расплаве составила 0,037 мас. %. Таким образом, диоксид урана очень мало растворим в расплаве на основе смеси хлорида и фторида кальция, даже при содержании CaF_2 равном 75 мол. %.

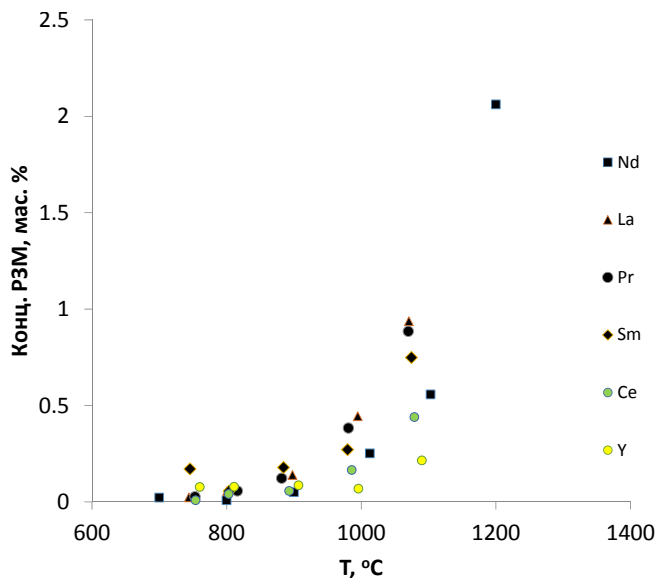


Рисунок 2. Влияние температуры на концентрацию РЗМ в расплавах на основе $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2$ 20 мол. %, насыщенных оксидами РЗМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Прорыв».