

УДК 546.65+546.66+546.185+546.32

## ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

© 2019 г. А. Б. Иванов<sup>а, \*</sup>, В. В. Сухих<sup>а</sup>, В. А. Волкович<sup>а</sup>, Б. Д. Васин<sup>а</sup>, А. В. Чукин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

\*e-mail: chuvasch@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2018

Исследованы процессы, проходящие при взаимодействии хлоридов 15 редкоземельных элементов (иттрия, лантана и всех лантаноидов за исключением прометия) с ортофосфатом натрия в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl в инертной атмосфере при 750°C. Определен фазовый и гранулометрический состав образующихся фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ). Изучено влияние мольного отношения фосфата к РЗЭ на состав и размер частиц образующихся фосфатов. Определены условия, необходимые для количественного осаждения из расплава как индивидуальных РЗЭ, так и смеси РЗЭ, имитирующей содержание редкоземельных продуктов деления в поступающем на переработку отработавшем ядерном топливе.

*Ключевые слова:* редкоземельные элементы, хлоридные расплавы, фосфаты, осаждение, отработавшее ядерное топливо.

DOI: 10.1134/S0235010619010055

### ВВЕДЕНИЕ

Альтернативой экстракционной технологии (ПУРЕКС-процессу) по переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ) является пирохимическая переработка в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов. Фосфатное осаждение является одним из методов очистки солевых электролитов от редкоземельных продуктов деления.

В работах [1–4] рассмотрено образование фосфатов некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) в расплавах на основе эвтектической смеси 3LiCl–2KCl. Было определено, что при введении фосфатов щелочных металлов в расплав, содержащий ионы РЗЭ, образуются ортофосфаты LnPO<sub>4</sub>, имеющие структуру монацита или ксенотима. Осадителями выступали Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Согласно [3, 4] их эффективность по осаждению РЗЭ практически не отличалась. Кинетика осаждения фосфатов РЗЭ была изучена с помощью метода высокотемпературной спектроскопии на примере неодимсодержащих расплавов [2]. Также, ранее были проведены исследования образования фосфатов ряда РЗЭ в расплавах на основе NaCl, KCl, NaCl–KCl при введении в расплав ортофосфатов натрия и калия [5]. Было установлено, что в результате могут образовываться двойные фосфаты состава M<sub>3</sub>Ln<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> или M<sub>3</sub>Ln(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, где Me – щелочной металл. Было показано, что из расплавов на основе NaCl–KCl, содержащих хлориды РЗЭ, происходит осаждение фосфатов РЗЭ, состав которых зависит от избытка введенного осадителя [3, 4]. При увеличении концентрации фосфата щелочного металла происходит переход от простых к двойным фосфатам: LnPO<sub>4</sub> → Me<sub>3</sub>Ln<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> → → Me<sub>3</sub>Ln(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. В работах [6–8] исследован процесс осаждения фосфатов РЗЭ из расплавов на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl. При больших значениях мольного отношения фосфата к РЗЭ было отмечено образование двойных фосфатов РЗЭ и щелочного металла.

Для разработки способа отделения фосфатного осадка от солевого расплава помимо фазового состава необходимы данные о размере частиц твердой фазы. Ранее подобные исследования были выполнены в расплавах на основе  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  [8]. Целью настоящей работы являлось определение фазового и гранулометрического состава фосфатов РЗЭ, образующихся в расплавах на основе  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  при различных исходных мольных отношениях (МО) фосфата-осадителя к хлориду РЗЭ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполняли в расплаве эквимольной смеси  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  при  $750^\circ\text{C}$ . Расплав, содержащий хлорид РЗЭ, находился в тигле из оксида алюминия. Исходные плавы  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{RECl}_3$  ( $\text{RE} = \text{РЗЭ}$ ) получали хлорированием оксида РЗЭ хлористым водородом в расплаве  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  при  $750^\circ\text{C}$ . В тигель к смеси хлоридов добавляли необходимое количество безводного ортофосфата натрия ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Тигель помещали в стальную герметично закрывающуюся реторту. Реторту вакуумировали, опускали в печь, разогретую до требуемой температуры, и выдерживали под вакуумом в течение 30 мин до полного расплавления реакционной смеси. Затем реторту заполняли аргоном и выдерживали при выбранной температуре 3.5 ч. По окончании выдержки реторту извлекали из печи, охлаждали и извлекали тигель. Замороженный плав обрабатывали 1% раствором соляной кислоты. Данный метод обработки плавов ранее был использован для отмывки фосфатов лантанидов, полученных в расплавах на основе  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  [3, 4]. Осадки фосфатов отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, а затем смешивали с 20–30 мл дистиллированной воды для создания эмульсии для последующего гранулометрического анализа. Фильтрат и промывные воды объединяли для определения остаточного содержания РЗЭ. После проведения гранулометрического анализа, эмульсию, содержащую РЗЭ, фильтровали и сушили при  $180^\circ\text{C}$ . Полученные осадки фосфатов анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр PANalytical X'Pert PRO MPD, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , Ni фильтр).

Размер частиц полученных фосфатов определяли при помощи лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможного слипания частиц во время измерений. Расчет размера проводили по теории Фраунгофера.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходное мольное отношение  $\text{PO}_4^{3-}$  к  $\text{RE}^{3+}$  варьировали от 0.5 до 10. Данная величина оказывала существенное влияние на фазовый состав образующихся фосфатов РЗЭ. Так при  $\text{МО} = 0.5-4.5$  осадок состоял из ортофосфатов РЗЭ состава  $\text{REPO}_4$ , имевших моноклинную структуру типа монацита (для  $\text{RE} = \text{La}-\text{Gd}$ ) или тетрагональную структуру типа ксенотима (для  $\text{RE} = \text{Y}$  и  $\text{Gd}-\text{Lu}$ ), в ряде проб, полученных при осаждении фосфата гадолиния, твердая фаза представляла смесь моноклинной и тетрагональной фаз. При исходных  $\text{МО}$   $\text{PO}_4^{3-}$  к  $\text{RE}^{3+}$  равных 8–10, осадки состояли из двойных фосфатов  $\text{Na}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2$ . Только в случае лантана и европия в осадках вместе с натриевым фосфатом были обнаружены и калиевые аналоги  $\text{K}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2$ . Фазы типа  $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Na}$  или  $\text{K}$ ) обнаружены не были. Однако, в пробах осадков, полученных при исходных мольных отношениях 3–8, в ряде случаев были обнаружены гидратированные фосфаты РЗЭ, например  $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PrPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Возможно их образование явилось следствием гидролиза двойных фосфатов типа  $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{PO}_4)_3$ . Гидролиз двойных фосфатов щелочных металлов и РЗЭ ранее был отмечен для соединений, образующихся в расплавах на основе  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  [7]. Для коли-

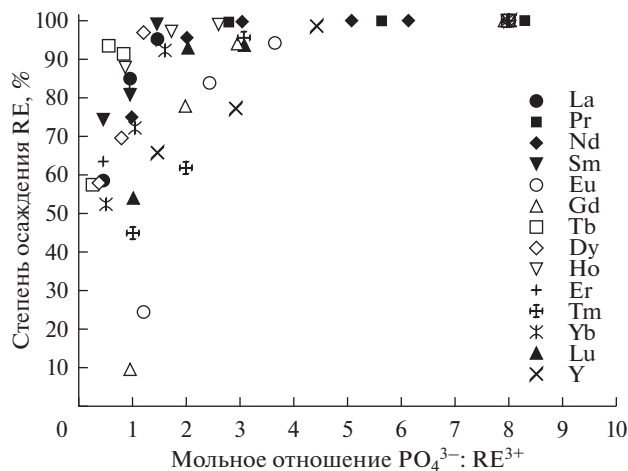


Рис. 1. Влияние исходного мольного отношения фосфата к РЗЭ на полноту осаждения РЗЭ из расплава.

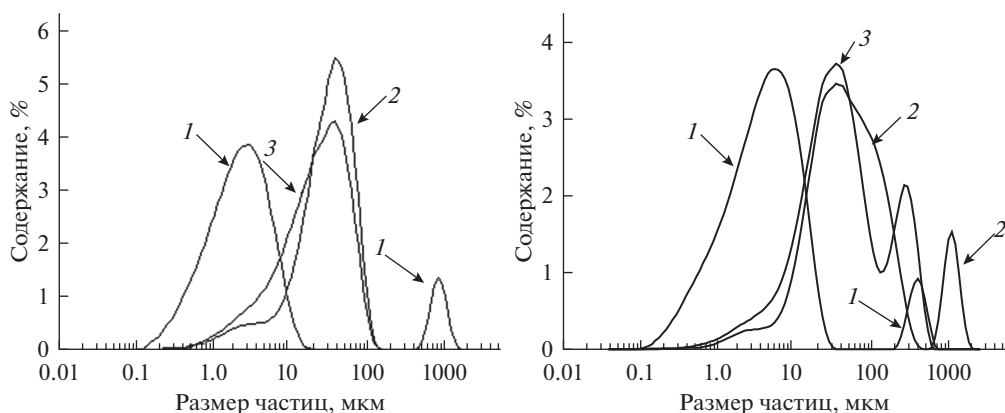


Рис. 2. Кривые распределения частиц фосфатов иттрия по крупности. Исходное мольное отношение  $PO_4^{3-} : Y^{3+}$ : 1 – 1.51; 2 – 2.97; 3 – 4.48. Анализ проведен с ультразвуковой обработкой образцов (график слева) и без ультразвуковой обработки (график справа).

чественного перевода РЗЭ в фосфат было необходимо исходное  $MO PO_4^{3-} : RE^{3+}$  2–5 (рис. 1).

Размер основной массы частиц фосфатов РЗЭ, образующихся в расплаве, находится в интервале от 1 до 100 мкм (рис. 2). Сопоставление результатов анализов, выполненных с применением ультразвуковой обработки и без нее, показывает, что в процессе получения фосфатов РЗЭ происходит агломерация осадков. Об этом свидетельствует смещение максимумов кривых распределения частиц по крупности в область низких значений после ультразвуковой обработки. Для всех РЗЭ, кроме La, Pr, Nd, Sm характерно, что кривые распределения частиц по крупности, полученные без ультразвуковой обработки, имели два максимума в области единиц–десятков и сотен–тысяч микрон, пример для иттрия представлен на рис. 2 (правый график). После проведения

ультразвуковой обработки на кривой распределения максимум обычно оставался один (рис. 2 (левый график)). Исчезновение второго максимума (при высоких значениях размеров частиц) вероятнее всего связано с разрушением крупных агломератов под действием ультразвука.

При осаждении из расплава фосфатов смеси РЗЭ, взятой в соотношении, соответствующем их содержанию в поступающем на переработку ОЯТ водо-водяных энергетических реакторов ( $Y : La : Ce : Pr : Nd : Sm : Eu : Gd : Tb : Dy = 127 : 375 : 708 : 342 : 1207 : 233 : 50 : 54 : 1 : 1$  по массе), были получены аналогичные результаты распределения по размерам частиц. Степень осаждения зависела от исходного мольного отношения  $PO_4^{3-} : \Sigma RE^{3+}$  и составила 87.83% при  $MO = 1$ ; 99.78% при  $MO = 2$  и 99.95% при  $MO = 3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных, установлены  $MO$ , при которых достигается полное осаждение фосфатов индивидуальных РЗЭ и смеси РЗЭ, имитирующей содержание редкоземельных продуктов деления в ОЯТ, из расплавов на основе эквимольной смеси  $NaCl-KCl$ . Определен фазовый состав образующихся фосфатов РЗЭ. При низких значениях  $MO$   $PO_4^{3-} : RE^{3+}$  реакция приводит к образованию простых фосфатов  $REPO_4$ . При высоких значениях  $MO$  фосфата к РЗЭ образуются двойные фосфаты РЗЭ и щелочного металла. На основании полученных данных о размерах частиц, образующихся фосфатов, установлено, что образуются частицы размер которых находится в интервале 0.1–100 мкм. Также для всех РЗЭ, кроме  $La$ ,  $Pr$ ,  $Nd$  и  $Sm$  характерно образование дискретной крупной фракции частиц размером около 1000 мкм.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 4.5062.2017/8.9).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hudry D., Bardez I., Rakhmatullin A., Bessada C., Bart F., Jobic S., Deniard P. Synthesis of rare earth phosphates in molten  $LiCl-KCl$  eutectic: Application to preliminary treatment of chlorinated waste streams containing fission products // *J. Nucl. Mater.* 2008. **381**. P. 284–289.
2. Волкович В.А., Гриффитс Т.Р., Васин Б.Д., Якимов С.М., Медведев Е.О. Исследование процессов образования фосфатов лантаноидов в расплавах эвтектической смеси  $3LiCl-2KCl$  // *Расплавы*. 2007. № 3. С. 24–31.
3. Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. Formation of lanthanide phosphates in molten salts and evaluation for nuclear waste treatment // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. **5**. P. 3053–3060.
4. Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. Treatment of molten salt wastes by phosphate precipitation: Removal of fission product elements after pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels in chloride melts // *J. Nucl. Mater.* 2003. **323**. P. 49–56.
5. Крюкова А.И., Коршунов И.А., Митрофанова В.А. Фосфаты урана и редкоземельных элементов в расплавах щелочных хлоридов // *Физ. хим. электрохим. распл. тв. Электролитов*. Ч. 1: Тез. докл. VII Всесоюз. конф. Свердловск. 1979. С. 138–139.
6. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Polovov I.B., Vasin B.D., Griffiths T.R., Chukin A.V., Shtolts A.K. Precipitation of rare earth phosphates in  $NaCl-2CsCl$  eutectic based melts // *ECS Transactions*. 2012. **50**. № 11. P. 517–527.
7. Штольц К. Осаждение фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе эвтектической смеси  $NaCl-2CsCl$  // *Расплавы*. 2014. № 6. С. 58–69.
8. Ivanov A.B., Volkovich V.A., Malltsev D.S., Sukhikh V.V., Griffiths T.R. Precipitation of rare earth phosphates from molten salts: Particle size distribution analysis // *ECS Transactions*. 2016. **75**. № 15. P. 313–321.

## Formation of Phosphates of Rare Earth Elements in Melts Based on the Equimolar Mixture of Sodium and Potassium Chlorides

A. B. Ivanov<sup>1</sup>, V. V. Sukhikh<sup>1</sup>, V. A. Volkovich<sup>1</sup>, B. D. Vasin<sup>1</sup>, A. V. Chukin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University, 620002 Russia, Yekaterinburg, Mira st., 19

Processes taking part during reaction of chlorides of 15 rare earth elements (yttrium, lanthanum and all lanthanides except for promethium) with sodium orthophosphate in the melts based on NaCl–KCl equimolar mixture under inert atmosphere at 750°C. Phase composition and particle size distribution of the phosphates of rare earth elements (REE) formed was determined. The effect of the mole ratio of phosphate to REE on the composition and particle size of the phosphates formed was studied. Conditions required for the quantitative precipitating from the melt individual REE and a mixture of REE imitating the content of rare earth fission products in the spent nuclear fuels arriving for the reprocessing.

**Keywords:** rare earth elements, chloride melts, phosphates, precipitation, spent nuclear fuels

### REFERENCES

1. Hudry D., Bardez I., Rakhmatullin A., Bessada C., Bart F., Jobic S., Deniard P. Synthesis of rare earth phosphates in molten LiCl–KCl eutectic: Application to preliminary treatment of chlorinated waste streams containing fission products // *J. Nucl. Mater.* 2008. **381**. P. 284–289.
2. Volkovich V.A., Griffiths T.R., Vasin B.D., Yakimov S.M., Medvedev E.O. Study of the processes of formation of lanthanide phosphates in 3LiCl–2KCl eutectic mixture melts [*Issledovaniye protsessov obrazovaniya fosfatov lantanoidov v rasplavakh evtekticheskoy smesi 3LiCl-2KCl*] // *Rasplavy*. 2007. № 3. P. 24–31. [In Rus.].
3. Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. Formation of lanthanide phosphates in molten salts and evaluation for nuclear waste treatment // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. **5**. P. 3053–3060.
4. Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. Treatment of molten salt wastes by phosphate precipitation: Removal of fission product elements after pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels in chloride melts // *J. Nucl. Mater.* 2003. **323**. P. 49–56.
5. Kryukova A.I., Korshunova I.A., Mitrofanova V.A. Phosphates of uranium and rare earth elements in alkali chlorides [*Fosfaty urana i redkozemel'nykh elementov v rasplavakh shchelochnykh khloridov*] // *Phys. Chem. Electrochem. Molten Solid Electrolytes [Fiz. Khim. Elektrokhim. Raspl. Tv. Elektrolitov]*, pt. 1, Tez. Dokl. VII Vsesoyuz. Konf. Sverdlovsk. 1979. P. 138–139. [In Rus.].
6. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Polovov I.B., Vasin B.D., Griffiths T.R., Chukin A.V., Shtolts A.K. Precipitation of rare earth phosphates in NaCl–2CsCl eutectic based melts // *ECS Transactions*. 2012. **50**. № 11. P. 517–527.
7. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Vasin B.D., Chukin A.V., Shtolts A.K. Precipitation of phosphates of rare earth elements from the melts based on NaCl–2CsCl eutectic mixture [*Osazhdeniye fosfatov redkozemel'nykh elementov iz rasplavov na osnove evtekticheskoy smesi NaCl-2CsCl*] // *Rasplavy*. 2014. № 6. P. 58–69. [In Rus.].
8. Ivanov A.B., Volkovich V.A., Maltsev D.S., Sukhikh V.V., Griffiths T.R. Precipitation of rare earth phosphates from molten salts: Particle size distribution analysis // *ECS Transactions*. 2016. **75**. № 15. P. 313–321.