

УДК 546.3'131:66.048.1-982

СЕЛЕКТИВНОЕ ИСПАРЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ (LiCl–KCl)_{эвт}–BaCl₂–SrCl₂–NdCl₃ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2020 г. А. Б. Салюлев^{а, *}, Н. И. Москаленко^а, В. Ю. Шишкин^а, Ю. П. Зайков^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: salyulev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 05.12.2019 г.

После доработки 13.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Проведены экспериментальные исследования отгонки хлоридов из их расплавленных смесей при различных условиях. Во всех случаях испарению при пониженном (до ~1 Па) давлении и температурах 753–1033°C подвергали разбавленные растворы BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃ (по 1–2 мол. %), как представителей хлоридов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl. Проанализированы составы возгонов и солевых расплавов (плавов) до и после отгонки, и сделаны выводы о степени отгонки, селективности испарения компонентов расплавленных смесей и относительной летучести различных хлоридов.

Ключевые слова: отгонка, испарение, расплавленные смеси, эвтектика LiCl–KCl, BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃

DOI: 10.31857/S023501062004009X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в ряде стран разрабатываются различные варианты пирохимических (с использованием расплавленных солей) технологий, которые бы обеспечивали эффективную утилизацию отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), снижение объемов радиоактивных отходов, извлечение урана, плутония и очистку электролита для повторного их использования в реакторе [1–5]. Для выработки перспективных схем переработки ОЯТ представляет интерес оценка возможности очистки катодных осадков и металлизированных продуктов пирохимических операций от электролита (LiCl, эвтектика LiCl–KCl), а последнего – от содержащихся в нем примесей хлоридов и оксидов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов методом отгонки, приемлемым вариантом которой могла бы быть отгонка в вакууме при повышенной температуре [3–8].

С целью оценки возможности селективной отгонки различных компонентов солевых электролитов в настоящей работе проведены экспериментальные исследования улетучивания хлоридов из расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl, содержащей соединения имитаторов некоторых продуктов деления – щелочноземельных и редкоземельных металлов (разбавленные растворы), при различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали LiCl безводный квалификации “ч. д. а.”, KCl “х. ч.”, BaCl₂ · 2H₂O “х. ч.”, SrCl₂ · 6H₂O “ос. ч.”. Их подготавливали по стандартным методикам [9]. Соли осушали в кварцевых пробирках при постепенном, в течение нескольких часов,

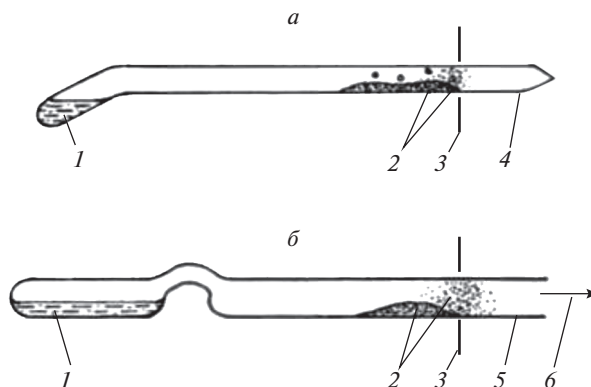


Рис. 1. Сбор возгонов солей в кварцевых ячейках: 1 – хлоридный расплав; 2 – возгоны солей; 3 – край печи; 4 – запаянная кварцевая ампула; 5 – двухкамерная кварцевая ячейка; 6 – к вакуумному насосу.

медленном повышении температуры от комнатной до 500–550°C при непрерывном вакуумировании через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Хлориды щелочных металлов затем подвергали двойной зонной перекристаллизации [10], а хлориды бария и стронция при повышенных температурах в твердом и расплавленном состоянии обрабатывали сухим хлороводородом.

Оксид Nd_2O_3 марки “НО–Е” переводили в хлорид по реакции с тетрахлоридом углерода квалификации “ос. ч.” по известной методике [11, 12]. Дополнительно безводный NdCl_3 очищали методом вакуумной перегонки в кварцевых ячейках при температурах 980–1030°C.

Все операции с солями (хранение, взвешивание, загрузку в ячейки) проводили в сухом боксе с P_2O_5 в атмосфере азота. Использовали весы ювелирные SF-700 (точность взвешивания – 10 мг), торсионные WT-500 и весы портативные МН-03В (точность – 1 мг).

Применявшиеся в опытах ячейки, изготовленные из кварцевого стекла, показаны на рис. 1.

В перчаточном боксе в небольшие кварцевые пробирки (диаметром 6–8 мм) загружали по 150–250 мг плавов № 1 или № 2, приготовленных заранее, в атмосфере гелия, на основе эвтектики KCl-LiCl , содержащей, соответственно, мол. %: 1.40 BaCl_2 , 1.59 SrCl_2 или 0.95 BaCl_2 , 1.43 SrCl_2 , 1.07 NdCl_3 . Пробирки после вакуумирования заваривали с помощью дугового разряда, возникающего между угольными электродами. Полученные в результате этого запаянные ампулы (рис. 1а) длиной около 175 мм, содержащие солевые плиты фиксированных составов, нагревали в электрической печи сопротивления. Температуру нагрева солей с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ фиксировали с помощью Pt/Pt-Rh термодпары, время выдержки расплава при заданной температуре (782–1033°C) – 1–6 часов. Затем ампулу, вынутую из печи, быстро охлаждали и разламывали на две части недалеко от ее изгиба. Застывшие хлоридный расплав и солевые возгоны, находящиеся в разных частях вскрытой ампулы, растворяли в дистиллированной воде.

В более крупные ячейки (диаметром 16 мм), показанные на рис. 1б, загружали заданные количества хлоридов бария, стронция, неодима (как представителей хлоридов щелочноземельных и редкоземельных металлов) и плава эвтектической смеси хлоридов лития и калия. Общая масса солей в каждой ячейке была 800–1000 мг. Хлориды перемешивали и сплавляли в атмосфере чистого гелия. Во всех случаях отгонке под-

Таблица 1. Концентрации хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{BaCl}_2-\text{SrCl}_2$ (состав № 1) в вакуумированных кварцевых ампулах

$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Отогнано*, мол. %	Фаза	Концентрация, мол. %			
				KCl	LiCl	BaCl ₂	SrCl ₂
856	2	5.0	Пар	34.8	64.8	0.174	0.210
			Расплав	40.5	56.0	1.67	1.91
903	2	9.9	Пар	35.2	64.6	0.109	0.137
			Расплав	42.0	54.5	1.62	1.89
953	1	13.2	Пар	35.3	64.5	0.106	0.128
			Расплав	42.1	53.9	1.83	2.08
955	2	14.6	Пар	35.1	64.8	0.061	0.073
			Расплав	41.6	54.6	1.77	2.00
988	1.5	18.9	Пар	36.3	63.7	0.016	0.022
			Расплав	41.4	54.7	1.83	2.10

* Отогнано от исходного плава, мол. %.

вергали разбавленные (по 1–2 мол. %) растворы SrCl_2 , NdCl_3 и, в некоторых опытах, BaCl_2 в расплавленной эвтектической смеси $\text{LiCl}-\text{KCl}$.

Ячейки с загруженными в них солями помещали в электропечь. Их при непрерывной откачке с помощью вакуумного насоса 2НВП-5ДМ (остаточное давление $P \sim 1$ Па) постепенно в течение 1 ч нагревали до 650–700°C, затем быстро (за 2–5 мин) – до заданной максимальной температуры нагрева (753–838°C), при которой выдерживали в печи еще в течение 2–30 мин. Затем ячейки вынимали из печи и быстро охлаждали.

В ходе отгонки на более холодных частях кварцевых стенок ячейки вблизи края печи постепенно накапливались возгоны солей в виде белоснежного налета и прозрачного расплава (рис. 1). Застывший в левом отделении ячейки после ее охлаждения хлоридный расплав и солевые возгоны вымывали отдельно дистиллированной водой.

Полученные после проведения опытов в ячейках разного типа прозрачные растворы анализировали на содержание хлоридов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов с помощью оптического атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, США). Результаты представлены в табл. 1–5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных, представленных в табл. 1–5, следует, что содержание BaCl_2 , SrCl_2 и NdCl_3 в парах (возгонах) значительно снижается по сравнению с их содержанием в расплавленных смесях, для хлоридов же щелочных металлов такое изменение концентраций – менее существенное. Более отчетливо количественное различие в испарении (летучестях) разных солей можно проследить по рассчитанным нами величинам соотношений концентраций хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей (табл. 3 и 5).

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 3, следует, что возгоны почти на 2 порядка обедняются по BaCl_2 , SrCl_2 и NdCl_3 по сравнению с расплавом, в котором их концентрация после отгонки, наоборот, незначительно повышается (табл. 1 и 2) по сравнению с содержанием в исходных плавах № 1 и № 2. Для хлоридов лития и ка-

Таблица 2. Концентрации хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{BaCl}_2-\text{SrCl}_2-\text{NdCl}_3$ (состав № 2) в вакуумированных кварцевых ампулах

$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Отогнано*, мол. %	Фаза	Концентрация, мол. %				
				KCl	LiCl	BaCl ₂	SrCl ₂	NdCl ₃
782	6	8.3	Пар	29.1	70.7	0.055	0.077	0.045
			Расплав	42.9	53.5	0.99	1.50	1.08
830	5	6.3	Пар	31.6	68.3	0.021	0.020	0.038
			Расплав	40.9	55.5	1.00	1.50	1.13
876	3.5	9.6	Пар	32.6	67.2	0.051	0.070	0.064
			Расплав	40.9	55.3	1.04	1.57	1.17
923	2	10.4	Пар	32.0	67.9	0.034	0.055	0.062
			Расплав	41.1	55.1	1.04	1.60	1.16
923	3.5	20.7	Пар	33.8	66.2	0.008	0.013	0.031
			Расплав	41.9	53.8	1.20	1.80	1.32
977	2	27.5	Пар	34.9	65.0	0.035	0.068	0.067
			Расплав	42.0	54.1	1.08	1.67	1.22
1003	2	28.9	Пар	36.7	63.1	0.046	0.079	0.088
			Расплав	41.3	55.6	0.85	1.32	0.95
1033	2	35.7	Пар	36.4	63.5	0.022	0.022	0.057
			Расплав	43.8	51.0	1.41	2.17	1.57

* Отогнано от исходного плава, мол. %.

лия, которые составляют основу расплава и возгонов над ним, соотношение концентраций в паре и расплаве, в пределах погрешностей аналитических определений, незначительно отклоняются от единицы: пар немного обогащен по LiCl, являющимся более легколетучим компонентом (рис. 2), и обеднен по KCl (табл. 1–3).

На основании литературных данных [13–21] по давлениям насыщенных паров над расплавами различных индивидуальных хлоридов можно было бы ожидать при совместном испарении чистых солей примерно тех же величин разделения для перехода расплав–пар у хлоридов калия и лития, но еще значительно больших по сравнению с приведенными в табл. 3 – у трихлорида неодима (примерно на порядок) и у хлоридов бария и стронция (на 2–4 порядка).

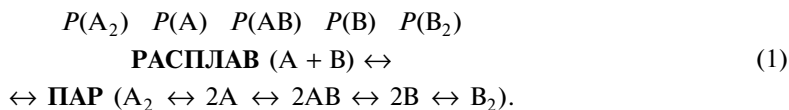
Действительно, давления насыщенных паров над расплавами чистых хлоридов различных щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, урана и плутония существенно различаются. Это хорошо иллюстрируют политермы давлений паров, построенные нами по справочным данным [13] для интервала температур 600–1000°C (рис. 2). Наиболее летучими являются хлориды щелочных металлов (давление насыщенных паров над эвтектическим расплавом LiCl–KCl близко к давлениям паров над чистыми KCl и LiCl [14]). Летучесть же рассматриваемых ди- и трихлоридов – на 3–6 порядков ниже.

Однако процессы взаимодействия (комплексообразования) хлоридов разных металлов в многокомпонентных расплавленных смесях и в парах над ними могут существенно изменить соотношение летучестей хлоридов этих металлов по сравнению с летучестями над чистыми солями и повлиять, таким образом, на результаты отгонки.

Таблица 3. Соотношение концентраций хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{BaCl}_2-\text{SrCl}_2-\text{NdCl}_3$ (составы № 1 и № 2) в вакуумированных кварцевых ампулах

$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Отогнано от исходного плава, мол. %	Соотношение концентраций (мол. %) пар/расплав				
			KCl	LiCl	BaCl ₂	SrCl ₂	NdCl ₃
856	2	5.0	0.86	1.16	0.104	0.110	—
903	2	9.9	0.84	1.19	0.067	0.073	—
953	1	13.2	0.84	1.20	0.058	0.062	—
955	2	14.6	0.84	1.19	0.035	0.037	—
988	1.5	18.9	0.88	1.16	0.009	0.010	—
782	6	8.3	0.68	1.32	0.056	0.052	0.041
782	6	8.3	0.70	1.31	0.029	0.043	0.044
830	5	6.3	0.77	1.23	0.021	0.013	0.034
830	5	6.3	0.78	1.23	0.006	0.010	0.036
876	3.5	9.6	0.80	1.22	0.049	0.044	0.055
876	3.5	6.9	0.76	1.25	0.044	0.038	0.050
923	2	10.4	0.78	1.23	0.032	0.034	0.054
923	2	10.4	0.79	1.22	0.020	0.031	0.051
923	3.5	20.7	0.81	1.23	0.007	0.007	0.024
923	3.5	17.6	0.80	1.23	0.008	0.009	0.030
977	2	27.5	0.83	1.20	0.033	0.041	0.055
977	2	27.5	0.80	1.22	0.019	0.030	0.056
1003	2	28.9	0.84	1.19	0.037	0.034	0.053
1033	2	35.7	0.83	1.25	0.016	0.010	0.036
1033	2	35.7	0.81	1.26	0.007	0.012	0.042

Рассмотрим в самом общем случае равновесие между бинарным солевым расплавом А–В и его паровой фазой, содержащей молекулы мономеров А и В, димеры молекул исходных компонентов А₂ и В₂, а также их смешанное соединение АВ [14–19, 22, 23]:



Примеры “А, В”: KCl, LiCl, BaCl₂, NdCl₃, UCl₃, ...; примеры “А₂, В₂”: K₂Cl₂, Ba₂Cl₄, Nd₂Cl₆, U₂Cl₆, ...; примеры “АВ”: KLiCl₂, KBaCl₃, LiNdCl₄, ...

Общее давление пара над такими расплавленными смесями складывается из парциальных давлений компонентов пара:

$$P_{\text{общ}} = P(\text{A}) + P(\text{A}_2) + P(\text{B}) + P(\text{B}_2) + P(\text{AB}).
 \tag{2}$$

Естественно, что они должны удовлетворять условиям межфазного равновесия:

$$P(\text{A}) = \gamma(\text{A}) \cdot N(\text{A}) \cdot P^\circ(\text{A}), \quad P(\text{B}) = \gamma(\text{B}) \cdot N(\text{B}) \cdot P^\circ(\text{B}),
 \tag{3}$$

где γ и N – коэффициент активности и мольная доля соответствующего компонента в расплаве, P° – парциальные давления мономеров в парах над расплавами соответствующих индивидуальных солей.

Таблица 4. Концентрации хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{SrCl}_2-\text{BaCl}_2-\text{NdCl}_3$ при непрерывной откатке вакуумным насосом

$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Отогнано*, мол. %	Фаза	Концентрация, мол. %				
				KCl	LiCl	BaCl ₂	SrCl ₂	NdCl ₃
782	31	79.0	Пар	35.2	64.8	—	0.0002	0.000
			Расплав	56.7	36.6	—	0.6	6.0
827	8	87.9	Пар	38.4	61.5	—	0.0004	0.083
			Расплав	61.5	24.8	—	1.1	12.7
830	7	94.8	Пар	38.9	61.0	—	0.0004	0.088
			Расплав	63.8	5.4	—	2.8	28.1
835	6	94.1	Пар	40.0	59.7	—	0.0068	0.277
			Расплав	43.6	2.8	—	28.8	24.8
829	10	93.7	Пар	39.8	60.1	—	0.0048	0.175
			Расплав	48.5	5.4	—	22.1	24.0
830	7	93.8	Пар	39.1	60.8	—	0.0039	0.097
			Расплав	48.0	3.7	—	24.9	23.4
838	7	95.1	Пар	41.5	57.9	0.0014	0.0062	0.530
			Расплав	15.9	0.6	24.0	31.3	28.1
835	8	94.8	Пар	41.7	57.8	0.0027	0.0082	0.446
			Расплав	14.7	0.3	29.3	30.8	24.9
827	8	86.1	Пар	39.2	60.7	—	0.0041	0.093
			Расплав	54.9	22.0	—	10.5	12.5
782	31	76.0	Пар	36.7	63.3	—	0.0002	0.000
			Расплав	54.6	33.4	—	6.0	6.0
780	4	35.1	Пар	33.5	66.5	0.0002	0.0011	0.006
			Расплав	44.4	48.5	1.9	2.5	2.6
760	3	24.9	Пар	31.0	69.0	0.0003	0.0002	0.001
			Расплав	43.1	50.6	1.7	2.2	2.4
753	2.5	14.7	Пар	30.0	70.0	0.0006	0.0084	0.001
			Расплав	43.1	51.7	1.4	1.8	2.0
803	5	61.6	Пар	36.9	63.0	0.0004	0.0017	0.020
			Расплав	47.6	41.0	3.5	4.6	3.3

* Отогнано от исходного плава, мол. %.

Равновесия между мономерами, димерами и смешанными соединениями в паровой фазе, в свою очередь, связаны константами равновесия:

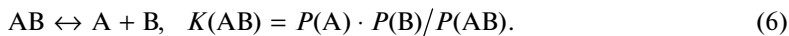
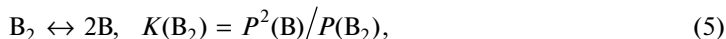
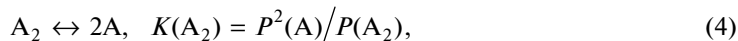


Таблица 5. Соотношение концентраций хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей на основе $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{SrCl}_2-\text{BaCl}_2-\text{NdCl}_3$ при непрерывной отгачке вакуумным насосом

$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Отогнано от исходного плава, мол. %	Соотношение концентраций (мол. %) пар/расплав				
			KCl	LiCl	BaCl ₂	SrCl ₂	NdCl ₃
782	31	79.0	0.62	1.77	—	0.00026	0.0001
827	8	87.9	0.63	2.48	—	0.00038	0.0066
830	7	94.8	0.61	11.37	—	0.00014	0.0031
835	6	94.1	0.92	21.66	—	0.00024	0.0112
829	10	93.7	0.82	11.13	—	0.00022	0.0073
830	7	93.8	0.81	16.48	—	0.00016	0.0041
838	7	95.1	2.61	95.58	0.00006	0.00020	0.0188
835	8	94.8	2.83	217.73	0.00009	0.00027	0.0179
827	8	86.1	0.71	2.76	—	0.00039	0.0074
782	31	76.0	0.67	1.90	—	0.00003	0.0001
780	4	35.1	0.76	1.37	0.00012	0.00044	0.0024
760	3	24.9	0.72	1.36	0.00021	0.00007	0.0003
753	2.5	14.7	0.70	1.35	0.00043	0.00467	0.0006
803	5	61.6	0.78	1.54	0.00012	0.00038	0.0060

Отметим, что в парах реальных солевых систем могут присутствовать, кроме мономеров и димеров, также тримеры (A_3, B_3), а также смешанные соединения и других (отличных от AB , например A_2B, AB_2) составов [14–18]. В случае же многокомпонентных расплавленных смесей $A-B-C- \dots$ количество различных молекулярных форм в

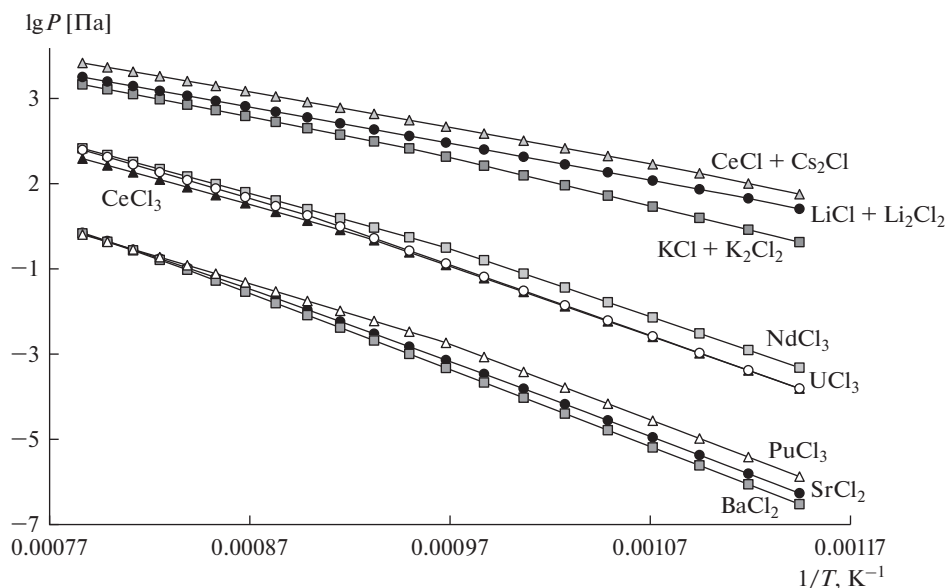


Рис. 2. Давление насыщенных солей над расплавами индивидуальных солей в интервале 600–1000°C [13].

насыщенных парах, по сравнению с рассмотренными выше бинарными системами, возрастает еще более, иногда – многократно. В результате, содержание хлоридов разных металлов в парах многокомпонентных расплавленных смесей может существенно отличаться от оцененного только на основе соотношений давлений паров чистых индивидуальных соединений – $P^\circ(A)$, $P^\circ(B)$, $P^\circ(C)$,

Применительно к исследуемым в настоящей работе расплавленным смесям отметим, что, согласно литературным данным [22, 23], в насыщенных парах расплава эвтектики LiCl–KCl хлориды щелочных металлов присутствуют преимущественно в виде мономерных (MCl) и димерных (M_2Cl_2) молекул, причем доля димерных молекул у хлорида лития составляет 40–60%, а у хлорида калия – 20–30%. Доля молекул смешанного соединения KLiCl₂ в насыщенных парах расплавленных смесей доходит до 7–9%. Количество димеров в насыщенных парах над NdCl₃, BaCl₂, SrCl₂, в отличие от хлоридов лития и калия, очень малое (менее 1–2%) [14–18, 23].

Известно [24–29], что коэффициенты активности (γ) хлоридов двух и трехвалентных металлов, являющихся комплексообразователями в их разбавленных растворах в расплавленных хлоридах щелочных металлов, существенно ниже единицы. В частности, у трихлорида неодима в его разбавленных растворах в расплаве эвтектики LiCl–KCl величины коэффициента активности находятся вблизи 0.001 [27], а у хлоридов бария и стронция они приблизительно равны 0.5–0.7 [28, 29]. Согласно уравнениям (3) это должно было бы приводить к дополнительному, еще большему снижению парциальных давлений рассматриваемых хлоридов. Напротив, в результате комплексообразования в паровой фазе летучесть труднолетучего хлорида (в частности, BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃) многократно (иногда в десятки и сотни раз) может повыситься за счет его совместного соиспарения с более летучим хлоридом (LiCl, KCl) в составе смешанного соединения типа KSrCl₃, LiBaCl₂, KNdCl₄ и т.д. [14–19, 23].

В запаянных ампулах в наших опытах (табл. 1–3), отгонка происходит очень медленно. За несколько часов, даже при высоких температурах порядка 1000°C, отгоняется лишь 5–35% исходного расплава (несколько десятков мг солей), в результате чего обеспечиваются практически равновесные условия для взаимодействия компонентов в жидкости и газе, а также между расплавом и паром как в зоне испарения так и в зоне конденсации.

Известно, что кинетика испарения жидкости зависит от большого количества различных факторов [30]. В частности, существенно повышает скорость испарения жидкости непрерывная откачка ее паров, которая, в свою очередь, зависит от внешнего давления в системе [6, 30]. Скорость испарения может на несколько порядков величины увеличиваться как при повышении температуры (в зависимости от которой экспоненциально возрастает давление насыщенных паров испаряющегося расплава [17]), так и при понижении остаточного давления, при котором производят отгонку [30]. Это, в частности, подтверждают исследования скорости испарения расплава эвтектики LiCl–KCl при температурах 770–1130°C и внешнем давлении 70–7000 Па [6]. Поскольку скорость протекания нежелательных побочных реакций с участием реакционноспособных веществ, упоминавшихся во введении, также, в свою очередь, существенно возрастает при повышении температуры, для снижения последней мы перешли к отгонке расплавов при непрерывно работающем вакуумном насосе. Результаты опытов приведены в табл. 4 и 5.

Анализируя результаты, можно сделать следующие выводы.

– Отгонка солей при непрерывной откачке паров протекает с многократно большей скоростью, чем при испарении в запаянных ампулах (табл. 1–3), поскольку позволяет за многократно меньшие промежутки времени и при более низких температурах отогнать значительно большую долю (и массу) исходного расплава (плава).

– Возгоны солей в небольшой степени обогащаются по LiCl и немного обедняются по KCl (по сравнению с их концентрацией в исходном эвтектическом расплаве). Однако после испарения большей части загруженной массы наиболее летучего компонента многокомпонентных расплавленных смесей – хлорида лития, начинается преимущественное испарение следующего по летучести компонента – хлорида калия.

При этом соотношение концентраций в паре и расплаве у рассматриваемых солей значительно возрастает, а для KCl начинает превышать единицу (см., например, результаты отгонки при 838 и 835°C в табл. 4 и 5).

– Содержание хлоридов щелочно- и редкоземельных элементов в парах (возгонах) на 3–4 порядка ниже их содержания в расплаве. Другими словами, указанные хлориды практически не отгоняются. При этом их концентрацию в конечном расплаве можно повысить до 2–3 десятков мол. % (табл. 4) по сравнению с 1–2 мол. % в исходном.

– При переходе от испарения в ампулах к отгонке при непрерывно работающем насосе разделение (соотношение концентраций пар/конечный расплав) для хлоридов щелочных металлов изменяется несущественно (при невысоких долях отогнанного расплава), в то время как для NdCl₃ оно возрастает приблизительно на порядок, а для BaCl₂ и SrCl₂ – примерно на 2 порядка.

Последнее можно объяснить тем, что при отгонке с непрерывной откачкой, проводимой при низких остаточных давлениях (~1 Па), пар становится ненасыщенным, что способствует распаду по уравнениям типа (6) смешанных соединений, ответственных за повышенное испарение труднолетучих хлоридов (BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃) в составе их совместных комплексных соединений с более легколетучими хлоридами (LiCl, KCl) [15–19, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования отгонки хлоридов из их расплавленных смесей при различных условиях. Результаты обсуждены и сделаны выводы о степени отгонки, селективности испарения компонентов расплавленных смесей и относительной летучести различных хлоридов.

Найденные зависимости могут оказаться полезными для разработки перспективных схем переработки ОЯТ с использованием отгонки солей.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аврорин Е.Н., Адамов Е.О., Алексахин Р.М., Джалавян А.В., Драгунов Ю.Г. и др. Концептуальные положения стратегии развития ядерной энергетики России в XXI веке. М.: ОАО “НИКИЭТ”. 2012.
2. Koyama T., Sakamura Y., Iizuka M., Kato T., Murakami T., Glatz J.-P. Development of pyro-processing fuel cycle technology for closing actinide cycle // *Procedia Chemistry*. 2012. 7. P. 772–778.
3. Westphal B.R., Marsden K.C., Price J.C., Laug D.V. On the development of a distillation process for electrometallurgical treatment of irradiated spent nuclear fuel // *Nucl. Eng. and Technol.* 2008. 40. № 3. P. 163–174.
4. Choi E.-Y., Jeong S.M. Electrochemical processing of spent nuclear fuels: An overview of oxide reduction in pyroprocessing technology // *Progress in Natur. Science: Materials International*. 2015. 25. P. 572–582.
5. Choi E.-Y., Won C.Y., Kang D.-S., Kim S.-W., Cha J.-S., Lee S.-J., Park W., Im H. S., Hur J.-M. Production of uranium metal via electrolytic reduction of uranium oxide in molten LiCl and salt distillation // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. 304. P. 535–546.
6. Yang H.-C., Eun H.-C., Kim I.-T. Study on the distillation rates of LiCl–KCl eutectic salt under different vacuum conditions // *Vacuum*. 2010. 84. P. 751–755.
7. Cho Y.-Z., Lee T.-K., Eun H.-C., Choi J.-H., Kim I.-T., Park G.-I. Purification of used eutectic (LiCl–KCl) salt electrolyte from pyroprocessing // *J. Nucl. Mater.* 2013. 437. P. 47–54.

8. Salyulev A.V., Shishkin A.V., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Distillation of lithium chloride from the products of uranium dioxide metalization // *Atomic Energy*. 2019. **126**. № 4. P. 226–229.
9. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). М.: Химия. 1980.
10. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1982. **18**. № 11. С. 1917–1918.
11. Лаптев Д.М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах $\text{LnCl}_3\text{--LnCl}_2$ // *Дис. д-ра хим. наук. Новокузнецк*, 1996.
12. Kochedykov V.A., Khokhlov V.A. Refractive indices and molar refractivities of molten rare-earth trichlorides and their mixtures with alkali chlorides // *J. Chem. Eng. Data*. 2017. **62**. № 1. P. 44–51.
13. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
14. Миронов В.Л., Бурылев Б.П. Давление насыщенного пара индивидуальных хлоридов и их бинарных смесей // “Успехи термодинамики расплавов”: материалы Всесоюзного семинара. Краснодар: Краснодар. политехн. ин-т, 1976. С. 25–84.
15. Новиков Г.И., Гаврюченков Ф.Г. Комплексные галогениды в парах при высоких температурах // *Успехи химии*. 1967. **36**. № 3. С. 399–413.
16. Новиков Г.И., Баев А.К. К вопросу о летучести ацидокомплексных соединений в системах $\text{LnCl}_3\text{--KCl}$ // *Ж. неорг. химии*. 1964. **9**. № 7. С. 1669–1675.
17. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970. 208 с.
18. Schäfer H. Gaseous chloride complexes with halogen bridges – homo-complexes and hetero-complexes // *Angewandte Chemie, Intern. Edition*. 1976. **15**. № 12. P. 713–727.
19. Халтурина Л.К. Давление насыщенных паров расплавленных бинарных смесей хлоридов лития, цезия, бария и лантана // *Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск*, 1978.
20. Морачевский А.Г. Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): *Справочник*. СПб.: Химия. 1996.
21. Yaws C.L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Norwich, New York: William Andrew. 2008.
22. Стрелец Х.Л., Стуковенков Л.М. Давление насыщенного пара над расплавом системы $\text{MgCl}_2\text{--KCl--LiCl}$ // *Труды ВАМИ, Ленинград*. 1971. № 71. С. 43–54.
23. Ярым-Агаев Н.Л. Термодинамические свойства и строение пара над расплавленными солями и их смесями // *Ионные расплавы. Киев: Наукова думка*. 1974. № 1. С. 42–61.
24. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей. Киев: Наукова думка. 1974.
25. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973.
26. Марков Б.Ф., Волков С.В., Присяжный В.Д., Козин Л.Ф. и др. Термодинамические свойства расплавов солевых систем. *Справочное пособие*. Киев: Наукова думка. 1985.
27. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T., Sato N., Fujii T., Yamana H. Thermodynamic properties of trivalent lanthanide and actinide ions in molten mixtures of LiCl and KCl // *J. Nucl. Mater.* 2012. **424**. P. 17–22.
28. Emons H.-H., Bräutigam G., Thomas R. Einige thermodynamische Eigenschaften binärer geschmolzener Mischungen aus Erdalkalimetall- und Alkalimetallchloriden // *Chem. Zvesti*. 1978. **32**. № 6. P. 721–733.
29. Волкович А.В., Журавлев В.И., Ретюнский А.Г., Распопин С.П. Термодинамические свойства BaCl_2 в расплавах смесей хлоридов лития, натрия, калия и цезия // *Известия ВУЗ. Цвет. металлургия*. 1986. № 2. С. 70–74.
30. Пазухин В.А., Фишер А.Я. Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Металлургия. 1969.

SELECTIVE EVAPORATION OF THE $(\text{LiCl--KCl})_{\text{eut}}\text{--BaCl}_2\text{--SrCl}_2\text{--NdCl}_3$ MOLTEN MIXTURES COMPONENTS AT REDUCED PRESSURES

A. B. Salyulev¹, N. I. Moskalenko¹, V. Yu. Shishkin¹, Yu. P. Zaikov¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry,
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

Experimental studies of the distillation of chlorides from their molten mixtures under various conditions were carried out. In all cases, BaCl_2 , SrCl_2 , NdCl_3 (1–2 mol. %) dilute solutions, as representatives of alkali, alkaline earth and rare earth metal chlorides solutions in the molten eutectic LiCl--KCl mixture, were subjected to evaporation at the reduced (up to ~1 Pa) pressures and temperatures of 753–1033°C. The compositions of sublimates and molten salts before and after distillation were analyzed. Conclusions about the degree of dis-

tillation, the selectivity of evaporation of the components of molten mixtures, and the relative volatility of various chlorides are made.

Keywords: distillation, evaporation, molten mixtures, eutectic LiCl–KCl, BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃

REFERENCES

1. Avrorin E.N., Adamov E.O., Aleksakhin R.M., Dzhalyavan A.V., Dragunov Yu.G. et al. Kontseptualnyye polozheniya strategii razvitiya yadernoy energetiki Rossii v XXI veke [Conceptual provisions of the development strategy of nuclear energy in Russia in the XXI century]. M.: OAO "NIKIET". 2012. (In Russian).
2. Koyama T., Sakamura Y., Iizuka M., Kato T., Murakami T., Glatz J.-P. Development of pyro-processing fuel cycle technology for closing actinide cycle // *Procedia Chemistry*. 2012. 7. P. 772–778.
3. Westphal B.R., Marsden K.C., Price J.C., Laug D.V. On the development of a distillation process for electrometallurgical treatment of irradiated spent nuclear fuel // *Nucl. Eng. and Technol.* 2008. 40. № 3. P. 163–174.
4. Choi E.-Y., Jeong S.M. Electrochemical processing of spent nuclear fuels: An overview of oxide reduction in pyroprocessing technology // *Progress in Natur. Science: Materials International*. 2015. 25. P. 572–582.
5. Choi E.-Y., Won C.Y., Kang D.-S., Kim S.-W., Cha J.-S., Lee S.-J., Park W., Im H. S., Hur J.-M. Production of uranium metal via electrolytic reduction of uranium oxide in molten LiCl and salt distillation // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. 304. P. 535–546.
6. Yang H.-C., Eun H.-C., Kim I.-T. Study on the distillation rates of LiCl–KCl eutectic salt under different vacuum conditions // *Vacuum*. 2010. 84. P. 751–755.
7. Cho Y.-Z., Lee T.-K., Eun H.-C., Choi J.-H., Kim I.-T., Park G.-I. Purification of used eutectic (LiCl–KCl) salt electrolyte from pyroprocessing // *J. Nucl. Mater.* 2013. 437. P. 47–54.
8. Salyulev A.B., Shishkin A.V., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Distillation of lithium chloride from the products of uranium dioxide metalization // *Atomic Energy*. 2019. 126. № 4. P. 226–229.
9. Furman A.A. Neorganicheskiye khloridy (khimiya i tekhnologiya) [Inorganic chlorides (chemistry and technology)]. M.: Khimiya. 1980. (In Russian).
10. Shishkin V.Yu., Mityaev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnogo plavki [Alkali metal halide purification by zone melting] // *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1982. 18. № 11. P. 1917–1918. (In Russian).
11. Laptev D.M. Fiziko-khimicheskiye svoystva khloridov lantanoidov i ikh vzaimodeystviye v sistemakh LnCl₃–LnCl₂ [Physicochemical properties of lanthanide chlorides and their interaction in LnCl₃–LnCl₂ systems] // *Dis. ... dokt. khim. nauk. Novokuznetsk*, 1996. (In Russian).
12. Kochedykov V.A., Khokhlov V.A. Refractive indices and molar refractivities of molten rare-earth trichlorides and their mixtures with alkali chlorides // *J. Chem. Eng. Data*. 2017. 62. № 1. P. 44–51.
13. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
14. Mironov V.L., Burylev B.P. Davleniye nasyshchennogo para individualnykh khloridov i ikh binarnykh smesey [Saturated vapor pressure of individual chlorides and their binary mixtures] // "Uspekhi termodinamiki rasplavov": materialy Vsesoyuznogo seminara. Krasnodar: Krasnodar. politekhn. in-t, 1976. P. 25–84. (In Russian).
15. Novikov G.I., Gavryuchenkov F.G. Kompleksnyye galogenidy v parakh pri vysokikh temperaturakh [Complex halides in vapors at high temperatures] // *Uspekhi khimii*. 1967. 36. № 3. P. 399–413. (In Russian).
16. Novikov G.I., Baev A.K. K voprosu o letuchesti atsidokompleksnykh soedineniy v sistemakh LnCl₃–KCl [On the volatility of acid-complex compounds in LnCl₃–KCl systems] // *Zh. neorg. khimii*. 1964. 9. № 7. P. 1669–1675. (In Russian).
17. Suvorov A.V. Termodinamicheskaya khimiya paroobraznogo sostoyaniya [Thermodynamic chemistry of the vapor state]. L.: Khimiya. 1970. (In Russian).
18. Schäfer H. Gaseous chloride complexes with halogen bridges – homo-complexes and hetero-complexes // *Angewandte Chemie, Intern. Edition*. 1976. 15. № 12. P. 713–727.
19. Khalturina L.K. Davleniye nasyshchennykh parov rasplavlennykh binarnykh smesey khloridov litiya, tseziya, bariya i lantana [Saturated vapor pressure of molten binary mixtures of lithium, cesium, barium and lanthanum chlorides] // *Dis. ... kand. khim. nauk. Sverdlovsk*, 1978. (In Russian).
20. Morachevskiy A.G., Sladkov I.B. Fiziko-khimicheskiye svoystva molekulyarnykh neorganicheskikh soedineniy (eksperimentalnyye dannye i metody rascheta): Spravochnik [Physico-chemical properties of molecular inorganic compounds (experimental data and calculation methods): Reference book]. Spb.: Khimiya. 1996. (In Russian).
21. Yaws C.L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Norwich, New York: William Andrew. 2008.

22. Strelets Kh.L., Stukovenkov L.M. Davleniye nasyshchennogo para nad rasplavom sistemy $MgCl_2-KCl-LiCl$ [Saturated vapor pressure over the $MgCl_2-KCl-LiCl$ system melt] // Trudy VAMI, Leningrad. 1971. № 71. P. 43–54. (In Russian).
23. Yarym-Agayev N.L. Termodinamicheskiye svoystva i stroeniye para nad rasplavlennymi solyami i ikh smesyami [Thermodynamic properties and structure of steam over molten salts and their mixtures] // Ionnyye rasplavy. Kiyev: Naukova dumka. 1974. Issue 1. P. 42–61. (In Russian).
24. Markov B.V. Termodinamika rasplavlennykh solevykh smesey [Thermodynamics of molten salt mixtures]. Kiyev: Naukova dumka. 1974. (In Russian).
25. Smirnov M.V. Elektrodneye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka. 1973. (In Russian).
26. Markov B.V., Volkov S.V., Prisyazhnyy V.D., Kozin L.F. et al. Termodinamicheskiye svoystva rasplavov solevykh system. Spravochnoe posobie [Thermodynamic properties of molten salt systems. Reference manual]. Kiyev: Naukova dumka. 1985. (In Russian).
27. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T., Sato N., Fujii T., Yamana H. Thermodynamic properties of trivalent lanthanide and actinide ions in molten mixtures of $LiCl$ and KCl // J. Nucl. Mater. 2012. **424**. P. 17–22.
28. Emons H.-H., Bräutigam G., Thomas R. Einige thermodynamische Eigenschaften binärer geschmolzener Mischungen aus Erdalkalimetall – und Alkalimetallchloriden // Chem. Zvesti. 1978. **32**. № 6. P. 721–733.
29. Volkovich A.V., Zhuravlev V.I., Retyunskiy A.G., Raspopin S.P. Termodinamicheskiye svoystva $BaCl_2$ v rasplavakh smesey khloridov litiya, natriya, kaliya i tseziya [Thermodynamic properties of $BaCl_2$ in melts of mixtures of lithium, sodium, potassium, and cesium chlorides] // Izvestiya VUZ. Tsvet. metallurgiya. 1986. № 2. P. 70–74. (In Russian).
30. Pazukhin V.A., Fisher A.Ya. Razdeleniye i rafinirovaniye metallov v vakuume [Vacuum separation and refining of metals]. M.: Metallurgiya. 1969. 207 p. (In Russian).