УДК (546.42+546.43):546.185

# ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2021 г. А. Б. Иванов<sup>а, \*</sup>, Е. Д. Бызова<sup>а</sup>, В. А. Волкович<sup>а</sup>, А. В. Чукин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия \*e-mail: chuvasch@vandex.ru

> Поступила в редакцию 04.12.2020 г. После доработки 15.12.2020 г. Принята к публикации 21.12.2020 г.

Исследованы процессы, проходящие при взаимодействии растворов хлоридов бария и стронция с ортофосфатом натрия в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl–KCl (550°C), NaCl–KCl–CsCl (650°C), эквимольной смеси NaCl–KCl (750°C), а также NaCl–KCl–CsCl–LaCl<sub>3</sub> (650°C) в инертной атмосфере. Методами химического и рентгенофазового анализа определены составы образующихся малорастворимых фосфатов. Изучено влияние мольного отношения фосфат-ионов к Sr<sup>2+</sup>/Ba<sup>2+</sup> на фазовый состав осаждаемых фосфатов. Определены условия для количественного осаждения из расплава стронция и бария в виде фосфатов.

*Ключевые слова:* барий, стронций, лантан, хлоридные расплавы, фосфаты, осаждение, отработавшее ядерное топливо

DOI: 10.31857/S0235010621030075

#### ВВЕДЕНИЕ

Пирохимическая переработка отработавшего ядерного топлива (OЯT) в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов является альтернативой применяемой в настоящее время экстракционной технологии. После выделения из расплава делящихся материалов (урана, плутония) необходимо провести очистку электролита от остающихся электроотрицательных продуктов деления, к которым относятся редкоземельные, щелочноземельные и щелочные элементы. Одним из возможных методов очистки является фосфатное осаждение.

В работах [1–8] было рассмотрено образование фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе смесей хлоридов щелочных металлов, представляющих интерес для пирохимической технологии переработки ОЯТ (NaCl–KCl, LiCl–KCl, NaCl–CsCl). В качестве реагента-осадителя были опробованы фосфаты лития, натрия, калия и аммония. Было показано, что на состав образующихся продуктов оказывают влияние катионный состав соли-растворителя, природа фосфата-осадителя и его избыток. При увеличении концентрации фосфата шелочного металла происходил переход от простых к двойным фосфатам: LnPO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  Me<sub>3</sub>Ln<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Me<sub>3</sub>Ln(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

В ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах содержится несколько изотопов стронция и бария ( $^{87}$ Sr $^{-92}$ Sr и  $^{136}$ Ba $^{-140}$ Ba) и 1 т топлива, поступающего на переработку, содержит около 1.8 кг стронция и 4.3 кг бария с активностью 5100 и 7600 ТБк соответственно. Щелочноземельные металлы образуют малорастворимые фосфаты, однако в литературе практически отсутствуют сведения об образовании фосфатов этих элементов в хлоридных расплавах. Целью настоящей работы являлось исследование процессов

осаждения фосфатов стронция и бария в расплавах на основе NaCl–KCl, LiCl–KCl и NaCl–KCl–CsCl, в том числе в присутствии редкоземельных элементов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполняли в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl–KCl и NaCl–KCl–CsCl при 550°C, эквимольной смеси NaCl–KCl при 750°C. Также была проведена серия экспериментов в расплаве NaCl–KCl–CsCl с добавлением LaCl<sub>3</sub> при температуре 650°C.

Осаждение фосфатов Sr/Ba проводили в тиглях из оксида алюминия. Расплавы, содержащие хлориды стронция и бария готовили растворением безводных SrCl<sub>2</sub> или BaCl<sub>2</sub> в расплаве соли-растворителя. Для перемешивания и удаления следов влаги и кислородсодержащих примесей расплавы при этом продували газообразным хлористым водородом. Для получения солевой смеси, содержащей хлориды лантана и стронция, в расплав NaCl–KCl–CsCl добавляли хлорид стронция и оксид лантана и проводили обработку газообразным хлористым водородом до полного перевода оксида лантана в хлорид и получения прозрачного расплава. Приготовленные таким образом солевые смеси хранили в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

При проведении экспериментов по фосфатному осаждению в тигель к смеси предварительно приготовленных хлоридов добавляли необходимое количество безводного ортофосфата натрия (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Далее тигель помещали в стальную реторту и герметично закрывали крышкой. Реторту помещали в вертикальную печь, разогретую до требуемой температуры, вакуумировали и выдерживали под вакуумом в течение 30 мин до полного расплавления реакционной смеси. После этого реторту заполняли аргоном и выдерживали при заданной температуре 2 ч. По окончании выдержки реторту извлекали из печи и охлаждали. Из охлажденной реторты извлекали тигель. Замороженный плав в тигле обрабатывали 50 мл дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой. Полученные осадки фосфатов отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, а затем снова размывали 20–30 мл дистиллированной воды до создания эмульсии для последующего гранулометрического анализа. Фильтрат и промывные воды объединяли для определения остаточного содержания бария или стронция. После проведения гранулометрического анализа, эмульсию, содержащую фосфаты бария либо стронция, фильтровали, осадок сушили при 180°С. Полученные осадки анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр PANalytical X'Pert PRO MPD, излучение Cu  $K\alpha$ , 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 возможной агломерации частиц во время измерений. Расчет размера частиц проводили по теории Фраунгофера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствии фосфат-ионов происходит осаждение стронция и бария из хлоридных расплавов. На рис. 1 в качестве примера показано влияние количества вводимого осадителя на степень осаждения бария из расплава LiCl–KCl. Видно, что увеличение исходного мольного отношения  $PO_4^{3-}$ :  $Ba^{2+}$  приводит к увеличению степени осаждения, но для полного осаждения бария из расплава в статических условиях (без перемешивания расплава) необходим существенный избыток фосфата-осадителя.

Результаты рентгенофазового анализа образующихся осадков (табл. 1) показали, что барий из расплавов на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия осаждается преимущественно в виде нормального ортофосфата Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Только в од-



**Рис. 1.** Влияние количества, введенного Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> на полноту осаждения фосфата бария из расплава LiCl– KCl–BaCl<sub>2</sub>.

ном случае было обнаружено присутствие двойного фосфата состава NaBaPO<sub>4</sub>. Основной фазой в осадках являлся фосфат лития. Фосфат лития имеет ограниченную растворимость в хлоридных расплавах, и его образование было ранее отмечено при исследовании процессов осаждения фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе LiCl–KCl [2]. Таким образом, как и в случае осаждения фосфатов редкоземельных элементов, в присутствии в расплаве хлорида лития часть вводимого фосфата связывается в малорастворимый фосфат лития.

На рис. 2 представлены примеры результатов измерения размера частиц фосфатных осадков, полученных в расплаве LiCl–KCl–BaCl<sub>2</sub>. Измерения проводили с использованием ультразвуковой обработки. Осадки состояли из частиц микронных размеров. Основная масса частиц имела размер менее 30 мкм. На кривых распределения частиц по крупности присутствовали два максимума, около 2 и 20 мкм. Полученные результаты показали, что увеличение исходного мольного отношения фосфат-ионов к барию приводит к образованию частиц больших размеров, о чем свидетельствовало изменение профиля кривой распределения частиц по крупности и образование пика в области более высоких значений для большего избытка осадителя.

Для осаждения стронция и бария из расплавов на основе эквимольной смеси NaCl– KCl требовался существенно меньший избыток фосфат-ионов, по сравнению с расплавами LiCl–KCl (табл. 2). Одной из причин может быть отсутствие ионов лития в расплаве, которые связывали часть вводимого фосфата в малорастворимый Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Мольное отношение $PO_4^{3-}$ : $Ba^{2+}$	Степень осаждения, %	Фазовый состав осадка
0.50	50.17	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
2.02	69.97	$Li_3PO_4$ , $Ba_3(PO_4)_2$
4.02	88.44	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , NaBaPO <sub>4</sub>
6.04	99.89	$Li_3PO_4$ , $Ba_3(PO_4)_2$

**Таблица 1.** Влияние исходного мольного отношения  $PO_4^{3-}$ :  $Ba^{2+}$  в расплаве LiCl-KCl (550°C) на полноту осаждения бария и состав осадков



**Рис. 2.** Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов бария, полученных осаждением из расплавов LiCl–KCl–BaCl<sub>2</sub> при 550°C. Мольное отношение  $PO_4^{3-}$ : Ba<sup>2+</sup>: 1 - 0.50; 2 - 1.00; 3 - 2.02; 4 - 4.02; 5 - 6.04.

Осадки, полученные в расплавах NaCl–KCl–SrCl<sub>2</sub>, состояли из двойного фосфата натрия и стронция NaSrPO<sub>4</sub> и оксофосфата стронция Sr<sub>10</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. Только в одном случае было отмечено образование хлорофосфата стронция Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl. Признаков образования нормального ортофосфата стронция обнаружено не было. В случае расплавов NaCl–KCl–BaCl<sub>2</sub> основными фазами в осадках были нормальный и двойной фосфаты

 $Ba_3(PO_4)_2$  и NaBaPO\_4 при исходных мольных отношениях  $PO_4^{3-}$  :  $Ba^{2+}$  от 2 до 5.

Результаты определения размера частиц фосфатов бария и стронция, полученных в расплавах NaCl–KCl при различных мольных отношениях  $PO_4^{3-}: Sr^{2+}(Ba^{2+})$  представ-

Мольное отношение $PO_4^{3-}: Sr^{2+}(Ba^{2+})$	Степень осаждения, %	Фазовый состав осадка		
Стронций				
1.12	97.33	Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl		
4.46	98.56	Sr <sub>10</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> , NaSrPO <sub>4</sub>		
6.66	99.24	Sr <sub>10</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> , NaSrPO <sub>4</sub>		
8.81	99.94	Sr <sub>10</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> , NaSrPO <sub>4</sub>		
Барий				
1.88	99.68	NaBaPO <sub>4</sub> , Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ba <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl		
3.29	99.10	$NaBaPO_4, Ba_3(PO_4)_2$		
4.38	98.82	$NaBaPO_4$ , $Ba_3(PO_4)_2$		
5.25	99.14	$NaBaPO_4$ , $Ba_3(PO_4)_2$		

**Таблица 2.** Влияние исходного мольного отношения  $PO_4^{3-}$ :  $Sr^{2+}(Ba^{2+})$  в расплаве NaCl–KCl (750°C) на полноту осаждения стронция и бария и состав осадков



**Рис. 3.** Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов стронция, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl–SrCl<sub>2</sub> при 750°C. Мольное отношение  $PO_4^{3-}$ : Sr<sup>2+</sup>: I - 0.68; 2 - 1.12; 3 - 2.23; 4 - 4.46; 5 - 6.66; 6 - 8.81.



**Рис. 4.** Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов бария, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl–BaCl<sub>2</sub> при 750°C. Мольное отношение  $PO_4^{3-}$ : Ba<sup>2+</sup>: 1 - 0.53; 2 - 1.02; 3 - 1.88; 4 - 3.29; 5 - 4.38; 6 - 5.25.

лены на рис. 3 и 4. Осадки состояли из более крупных частиц, чем в расплавах LiCl– KCl. Максимумы кривых распределения частиц по размеру находились около 30– 60 мкм. Однозначного влияния исходного мольного отношения введенного фосфата к присутствующим щелочноземельным металлам на размер частиц образующихся фосфатов обнаружено не было.

Мольное отношение $PO_4^{3-}: Sr^{2+}(Ba^{2+})$	Степень осаждения, %	Фазовый состав осадка		
Стронций				
0.87	77.64	Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl		
1.75	94.14	Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl, NaSrPO <sub>4</sub>		
3.48	98.61	NaSrPO <sub>4</sub>		
6.99	97.83	NaSrPO <sub>4</sub>		
10.40	97.79	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , NaSrPO <sub>4</sub>		
13.93	97.82	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , NaSrPO <sub>4</sub>		
Барий				
0.58	91.97	Ba <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl		
1.07	95.71	Ba <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl, NaBaPO <sub>4</sub>		
2.16	98.38	$NaBaPO_4$ , $Ba_3(PO_4)_2$		
4.35	99.48	NaBaPO <sub>4</sub> , Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ba <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl		
6.52	99.20	NaBaPO <sub>4</sub> , Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ba <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl		
8.71	99.77	Ba <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl		

**Таблица 3.** Влияние исходного мольного отношения  $PO_4^{3-}$ :  $Sr^{2+}(Ba^{2+})$  в расплаве NaCl–KCl– CsCl (650°C) на полноту осаждения стронция и бария и состав осадков

Как и в случае расплавов NaCl–KCl для осаждения стронция и бария из расплавов NaCl–KCl–CsCl требовался незначительный избыток фосфата натрия (табл. 3). В случае осаждения стронция фазовый состав осадка изменялся по мере увеличения исходного мольного отношения  $PO_4^{3-}$ : Sr<sup>2+</sup>. При низких мольных отношениях осадок состоял преимущественно из хлорофосфата Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl. Увеличение количества введенного фосфата натрия привело к появлению двойного фосфата NaSrPO<sub>4</sub>, а при мольных отношениях  $PO_4^{3-}$ : Sr<sup>2+</sup> более 10 в осадках также был обнаружен нормальный ортофосфат Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. В случае барийсодержащих систем состав осадков был в целом аналогичен, но хлорофосфат бария Ba<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl присутствовал практически во всех образцах наравне с двойным фосфатом NaBaPO<sub>4</sub>.

Осадки были образованы из частиц несколько меньшего размера, чем в случае расплавов NaCl–KCl (рис. 5 и 6). Таким образом, наименьший размер частиц имели осадки, образованные в расплавах LiCl–KCl при 550°C. Более крупные частицы образовались в расплавах NaCl–KCl–CsCl при 650°C и самые крупные – в расплавах NaCl– KCl при 750°C. Вероятно, что одним из факторов, оказывающих влияние на размер частиц осадков фосфатов щелочноземельных металлов, является температура и повышение температуры приводит к образованию более крупных частиц фосфатов.

При реализации метода фосфатного осаждения для очистки технологических расплавов от электроотрицательных продуктов деления в электролитах наряду с ионами щелочноземельных металлов будут присутствовать и ионы редкоземельных элементов. Поэтому представляло интерес рассмотреть возможное влияние ионов РЗЭ на осаждение фосфатов щелочноземельных металлов. Эксперименты выполняли при 650°C в расплавах на основе эвтектической смеси NaCl–KCl–CsCl, содержащих 7.8 мас. % SrCl<sub>2</sub> и 10.7 мас. % LaCl<sub>3</sub>. Соотношение молярных концентраций стронция и лантана в расплаве составляло 1.1. Результаты экспериментов представлены в табл. 4.



**Рис. 5.** Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов стронция, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl–CsCl–SrCl<sub>2</sub> при 650°C. Мольное отношение  $PO_4^{3-}$ : Sr<sup>2+</sup>: 1 - 0.87; 2 - 1.75; 3 - 3.48; 4 - 6.99; 5 - 10.40.



**Рис. 6.** Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов бария, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl–CsCl–BaCl<sub>2</sub> при 650°C. Мольное отношение  $PO_4^{3-}$ : Ba<sup>2+</sup>: I = 0.58; 2 = 1.07; 3 = 2.16; 4 = 4.35; 5 = 6.52; 6 = 8.71.

Из сопоставления данных, представленных в табл. 3 и 4 видно, что присутствие в расплаве ионов лантана оказывает существенное влияние на полноту осаждения стронция. При введении фосфата натрия в расплав первым начинает осаждаться лантан. При мольном отношении  $PO_4^{3-}$ : Sr<sup>2+</sup> около 0.6 в рентгенофазовый анализ не обнаружил присутствия в осадке фосфата стронция, хотя по данным химического ана-

Мольное отношение $PO_4^{3-}: Sr^{2+}$	Степень осаждения Sr, %	Фазовый состав осадка
0.57	29.6	LaPO <sub>4</sub>
1.01	42.5	LaPO <sub>4</sub> , Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl
1.90	99.3	LaPO <sub>4</sub> , NaSrPO <sub>4</sub> , Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl
3.18	99.7	Na <sub>6</sub> La(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , NaSrPO <sub>4</sub>
4.16	98.8	LaPO <sub>4</sub> , NaSrPO <sub>4</sub> , Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl

**Таблица 4.** Влияние исходного мольного отношения  $PO_4^{3-}$ :  $Sr^{2+}$  в расплаве NaCl-KCl-CsCl-LaCl<sub>3</sub> (650°C) на полноту осаждения стронция и состав осадков

лиза концентрация стронция в расплаве уменьшилась примерно на 30%. При мольных отношениях  $PO_4^{3-}$ :  $Sr^{2+}$  более 1 осадок представлял смесь фосфата лантана и различных фосфатов стронция. Лантан преимущественно осаждался в виде нормального моноклинного ортофосфата LaPO<sub>4</sub>. Только в одном образце был обнаружен двойной фосфат лантана и натрия. Стронций, как и в случае осаждения из расплавов NaCl-KCl-CsCl-SrCl<sub>2</sub> при мольных отношениях  $PO_4^{3-}$ :  $Sr^{2+}$  менее 7 был представлен хлорофосфатом  $Sr_5(PO_4)_3$ Cl и двойным фосфатом NaSrPO<sub>4</sub>. Хотя редкоземельные и щёлочноземельные металлы способны образовывать двойные фосфаты, никаких признаков, указывающих на их присутствие в полученных образцах, обнаружено не было.

Результаты определения размера частиц осадков фосфатов стронция и лантана представлены на рис. 7. На зависимостях присутствуют два выраженных максимума, около 3 и 30 мкм. Видно, что в отличие от осадков, полученных в расплавах, не содержавших хлорид РЗЭ, размер частиц был существенно меньше. При этом минималь-



**Рис. 7.** Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов стронция, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl–CsCl–LaCl<sub>3</sub>–SrCl<sub>2</sub> при 650°C. Мольное отношение  $PO_4^{3-}$ : Sr<sup>2+</sup>: 1 - 0.57; 2 - 1.01; 3 - 1.90; 4 - 3.18; 5 - 4.16; 6 - 4.94.

ный размер частиц был у осадка, полученного при минимальном количестве введенного фосфата (кривая *I* на рис. 4). Данный осадок в основном состоял из фосфата лантана (табл. 4). Таким образом, первый максимум на кривых распределения частиц по размеру отвечает фосфату лантана, а второй — фосфатам стронция. Отсутствие пика выше 10 мкм на кривой *I* на рис. 4 указывает на отсутствие в осадке заметных количеств фосфата стронция, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

#### выводы

Было исследовано взаимодействие фосфата натрия с хлоридными расплавами различного катионного состава, содержащими ионы стронция и бария. В результате определены условия (исходные мольные отношения фосфата к щелочноземельному металлу), при которых достигается полное осаждение стронция и бария, из расплавов LiCl–KCl–MCl<sub>2</sub>; NaCl–KCl–MCl<sub>2</sub>; NaCl–KCl–CsCl–MCl<sub>2</sub>; NaCl–KCl–CsCl–LaCl<sub>3</sub>– SrCl<sub>2</sub> (M = Ba, Sr).

Установлен фазовый состав образующихся фосфатов. В зависимости от условий проведения процесса возможно осаждение простых фосфатов  $M_3(PO_4)_2$ , двойных фосфатов NaMPO<sub>4</sub>, хлорофосфатов  $M_5(PO_4)_3Cl$  (M = Sr, Ba), а также Sr<sub>10</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. В присутствии в расплаве ионов лития имеет место осаждение малорастворимого фосфата лития и для выведения из расплава стронция и бария требуется значительный избыток фосфат-ионов.

Показано, что в присутствии ионов редкоземельных элементов (лантана) фосфат ионы вначале преимущественно взаимодействуют с РЗЭ. Доказательств образования двойных фосфатов РЗЭ и щелочноземельных металлов получено не было. Фосфатные осадки состоят из частиц преимущественно имеющих размер от 1 до 100 мкм.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hudry D., Bardez I., Rakhmatullin A., Bessada C., Bart F., Jobic S., Deniard P. // J. Nucl. Mater. 2008. 381. P. 284–289. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.09.005
- Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. 5. P. 3053–3060. https://doi.org/10.1039/b302280n
- 3. 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.
- 4. Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. // J. Nucl. Mater. 2003. **323**. P. 49–56. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.08.024
- 5. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Polovov I.B., Vasin B.D., Griffiths T.R., Chukin A.V., Shtolts A.K. // ECS Transactions. 2012. 50. № 11. P. 517–527. https://doi.org/10.1149/05011.0517ecst
- Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Polovov I.B., Vasin B.D., Chukin A.V., Shtolts A.K., Griffiths T.R. Formation of rare earth phosphates in NaCl-2CsCl-based melts // Molten Salts Chemistry and Technology, M. Gaune-Escard and G.M. Haarberg, Editors, John Wiley & Sons Inc., Hoboken. 2014. P. 481–488.
- 7. Волкович В.А., Иванов А.Б., Якимов С.М., Васин Б.Д., Чукин А.В., Штольц А.К. Осаждение фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе эвтектической смеси NaCl-2CsCl // Расплавы. 2014. № 6. С. 58–69.
- Ivanov A.B., Volkovich V.A., Malltsev D.S., Sukhikh V.V., Griffiths T.R. // ECS Transactions, 2016. 75. № 15. P. 313–321. https://doi.org/10.1149/07515.0313ecst

## FORMATION OF STRONTIUM AND BARIUM PHOSPHATES IN CHLORIDE MELTS

# A. B. Ivanov<sup>1</sup>, E. D. Byzova<sup>1</sup>, V. A. Volkovich<sup>1</sup>, A. V. Chukin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Processes taking place during the reaction of solutions of barium and strontium phosphates with sodium orthophosphate were studied in melts based on LiCl–KCl eutectic (550°C), NaCl–KCl–CsCl eutectic (650°C), NaCl–KCl equimolar mixture (750°C), as well as in NaCl–KCl–CsCl–LaCl<sub>3</sub> melt (650°C) in an inert atmosphere. Chemical and X-ray diffraction analyses were used to determine composition of the sparingly soluble phosphates formed. The effect of the molar ratio of phosphate-ions to Sr<sup>2+</sup>/Ba<sup>2+</sup> on the phase composition of the precipitated phosphates was studied. The conditions required for quantitative precipitation of strontium and barium from the melt in the form of phosphates were determined.

*Keywords:* barium, strontium, lanthanum, chloride melts, phosphates, precipitation, spent nuclear fuel

#### REFERENCES

- 1. Hudry D., Bardez I., Rakhmatullin A., Bessada C., Bart F., Jobic S., Deniard P. // J. Nucl. Mater. 2008. **381**. P. 284–289.
- https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.09.005
- Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. 5. P. 3053–3060. https://doi.org/10.1039/b302280n
- 3. Volkovich V.A., Griffiths T.R., Vasin B.D., Yakimov S.M., Medvedev E.O. Issledovaniye protsessov obrazovaniya fosfatov lantanoidov v rasplavakh evtekticheskikh smesey 3LiCl–2KCl [Study of the processes of formation of lanthanide phosphates in 3LiCl–2KCl eutectic mixture melts] // Rasplavy. 2007. № 3. P. 24–31. [In Russian].
- Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. // J. Nucl. Mater. 2003. 323. P. 49–56. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.08.024
- Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Polovov I.B., Vasin B.D., Griffiths T.R., Chukin A.V., Shtolts A.K. // ECS Transactions. 2012. 50. № 11. P. 517–527. https://doi.org/10.1149/05011.0517ecst
- 6. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Polovov I.B., Vasin B.D., Chukin A.V., Shtolts A.K., Griffiths T.R. Formation of rare earth phosphates in NaCl–2CsCl-based melts // Molten Salts Chemistry and Technology, M. Gaune-Escard and G.M. Haarberg, Editors, John Wiley & Sons Inc., Hoboken. 2014. P. 481–488.
- Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Vasin B.D., Chukin A.V., Schtolts A.K. Osazhdeniye fosfatov redkozemel'nykh elementov iz rasplavov na osnove evtekticheskoy smesi NaCl-2CsCl [Precipitation of phosphates of rare earth elements from the melts based on NaCl-2CsCl eutectic mixture] // Rasplavy. 2014. № 6. P. 58–69. [In Russian].
- Ivanov A.B., Volkovich V.A., Malltsev D.S., Sukhikh V.V., Griffiths T.R. // ECS Transactions, 2016. 75. № 15. P. 313–321. https://doi.org/10.1149/07515.0313ecst