

На правах рукописи



ЯКИМОВ Сергей Михайлович

**ХЛОРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ И ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВАХ
НА ОСНОВЕ $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: кандидат химических наук, PhD, доцент
Волкович Владимир Анатольевич

Официальные оппоненты: **Новоселова Алена Владимировна**, доктор химических наук, профессор РАН, доцент, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимии;

Пасечник Лилия Александровна, кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории гетерогенных процессов

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик

Защита состоится «28» декабря 2016 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=262868>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Редкоземельные элементы (в виде металлов, сплавов и химических соединений) нашли применение в различных отраслях современной техники. Солевые расплавы являются перспективными рабочими средами для реализации инновационных технологий, в том числе и при производстве редкоземельных элементов (РЗЭ) и их соединений. Использование солевых расплавов позволяет экономить водные ресурсы и реализовывать процессы, принципиально невозможные в обычных растворителях. Так, индивидуальные редкоземельные элементы и их сплавы с другими металлами могут быть получены методами электролиза в высокотемпературных ионных средах.

Метод хлорирования оксидов металлов в расплавах нашёл довольно широкое применение как для растворения оксидных материалов (например, облучённого керамического ядерного топлива), так и для приготовления хлоридных расплавов, содержащих ионы интересующих металлов. Принимая во внимание высокую стоимость хлоридов РЗЭ и их склонность к гидролизу, приготовление рабочих электролитов для получения металлических РЗЭ или их рафинирования целесообразно проводить непосредственным хлорированием оксидов (как относительно дешёвого сырья) в солевых расплавах.

Важную роль солевые расплавы играют при реализации неводных пирохимических методов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Только использование солевых электролитов, обладающих ценными физико-химическими свойствами (высокой электропроводностью, сравнительно низкими плотностью и вязкостью, относительно низкой упругостью паров, чрезвычайно высокой радиационной стойкостью), и в которых отсутствуют замедлители нейтронов, позволяет реализовать по-настоящему короткозамкнутый ядерный топливный цикл.

Одна из предложенных технологических схем переработки оксидного топлива, разработанная в АО «ГНЦ НИИАР» (г. Димитровград), предполагает растворение ОЯТ посредством хлорирования в расплаве, выделение электроположительных продуктов деления с последующим отдельным либо совместным выделением диоксидов плутония и урана. После извлечения U и Pu в расплаве остаются электроотрицательные продукты деления, включающие изотопы РЗЭ. Одним из возможных методов очистки расплава от редкоземельных ПД является осаждение их в виде фосфатов. Фосфаты РЗЭ, имеющие очень малую растворимость, как в хлоридных расплавах, так и в водных средах, представляют удобную форму для остекловывания ядерных отходов с целью последующего длительного хранения или захоронения.

Данная работа направлена на решение актуальной на сегодняшний день проблемы оптимизации отдельных этапов пирохимической технологии переработки ОЯТ и посвящена изучению поведения редкоземельных элементов на стадиях растворения оксидов РЗЭ методами хлорирования и очистки хлоридных расплавов от РЗЭ методом фосфатного осаждения в расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов, имеющих технологическое значение (эвтектических смесях $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ и эквимольной смеси $\text{NaCl}-\text{KCl}$).

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2014 г. № 14.581.21.0002, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58114X0002); ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственный контракт 14.740.11.0387); базовой части государственных заданий Минобрнауки РФ высшим учебным заведениям в сфере научной деятельности (темы Н.976.42Б.007/12 и Н.976.42Г.041/14).

Степень разработанности темы исследования. Одним из способов контроля процессов, протекающих в среде расплавленных солей, в том числе с участием РЗЭ, является электронная спектроскопия поглощения. В настоящее время, однако, систематически исследованы ЭСП ионов РЗЭ только в расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия. Сведения для остальных технологически важных электролитов (эвтектической смеси $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ и эквимольной смеси $\text{NaCl}-\text{KCl}$) носят отрывочный характер, имеющиеся данные ограничиваются наиболее распространёнными элементами – неодимом и празеодимом. В открытой литературе имеются только отрывочные сведения о хлорировании оксидов РЗЭ в солевых расплавах. Выполненные работы имели, в основном, препаративный характер и не ставили целью выявление каких-либо закономерностей процесса. Образование и поведение фосфатов металлов (в т. ч. лантанидов и актинидов) в солевых расплавах было исследовано в Нижегородском государственном университете. Процессы образования фосфатов РЗЭ, в основном, были рассмотрены на примере расплавов на основе индивидуальных хлоридов натрия или калия при высоких температурах. В технологических процессах для снижения рабочих температур наиболее перспективно использование смесей хлоридов щелочных металлов эвтектического состава (таких как $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$) или иных легкоплавких смесей (например, эквимольной смеси $\text{NaCl}-\text{KCl}$). Имеющиеся данные об образовании фосфатов РЗЭ в указанных системах носят отрывочный характер.

Таким образом, всестороннее исследование процессов с участием РЗЭ в хлоридных расплавах, а также свойств соединений РЗЭ в данных средах представляет научный

интерес и имеет практическое значение для разработки и оптимизации технологических операций пирохимической переработки ОЯТ в короткозамкнутом ядерном топливном цикле.

Целью настоящей работы явилось получение данных об ионно-координационном состоянии РЗЭ в солевых расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов, установление закономерностей протекания процессов хлорирования оксидов РЗЭ и осаждения фосфатов РЗЭ в среде хлоридных расплавов, имеющих технологическое значение.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Провести регистрацию электронных спектров поглощения ионов редкоземельных элементов в расплавах на основе NaCl-KCl и NaCl-2CsCl в ближней УФ, видимой и ближней ИК областях спектра; выполнить анализ полученных зависимостей; провести отнесение полос и определить энергии электронных переходов; рассчитать коэффициенты экстинкции и определить коэффициенты молярного поглощения; установить возможность использования метода высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения для контроля процессов с участием РЗЭ, протекающих в среде хлоридных расплавов.

2. Определить влияние основных экспериментальных параметров (температуры, соотношения массы загружаемого оксида к объему расплава, природы хлорирующего агента, продолжительности) на протекание процесса хлорирования оксидов РЗЭ в солевых расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов 3LiCl-2KCl , NaCl-KCl , NaCl-2CsCl в интервале температур 450–750 °С.

3. Определить влияние основных экспериментальных параметров (температуры, природы и избытка фосфата-осадителя, продолжительности) на процесс осаждения фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе 3LiCl-2KCl , NaCl-KCl , NaCl-2CsCl ; определить условия, необходимы для очистки солевых хлоридных электролитов от РЗЭ методом фосфатного осаждения в интервале температур 450–750 °С.

4. Определить состав и структуру фосфатов РЗЭ, образующихся в расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов 3LiCl-2KCl , NaCl-KCl , NaCl-2CsCl .

Научная новизна работы заключается в следующем:

– Впервые получены систематические данные об электронных спектрах поглощения ионов РЗЭ(III) в расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия и эквимольной смеси хлоридов натрия и калия в широком интервале длин волн (200–1600 нм), выполнено отнесение и определены энергии электронных переходов, рассчитаны величины коэффициентов экстинкции во всём исследованном спектральном диапазоне.

– Установлены закономерности протекания процессов хлорирования оксидов РЗЭ в расплавах 3LiCl-2KCl , NaCl-KCl и NaCl-2CsCl хлором и хлористым водородом.

– Установлены закономерности протекания процессов образования фосфатов РЗЭ в среде хлоридных расплавов, влияние основных параметров процесса (температуры, природы и избытка фосфата-осадителя) на полноту реакции.

– Впервые установлен химический и фазовый состав фосфатов иттрия, лантана и всех лантаноидов (за исключением прометия), образующихся при осаждении из расплавов на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}$ и $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$.

– Установлено влияние катионного состава соли-растворителя на химический и фазовый состав фосфатов РЗЭ, образующихся в среде солевых хлоридных расплавов.

Теоретическая и практическая значимость. Данные об электронных спектрах поглощения ионов РЗЭ, энергиях переходов, величинах коэффициентов экстинкции, полученные в представленной работе, имеют самостоятельное значение в качестве справочных величин. Установленное влияние катионного состава хлоридного расплава на состав и структуру образующихся фосфатов РЗЭ способствует разработке методов синтеза неорганических материалов необходимого состава в среде солевых расплавов. Результаты исследований процессов хлорирования оксидов РЗЭ и осаждения фосфатов РЗЭ в расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов будут востребованы при разработке и оптимизации процессов получения хлоридных электролитов, содержащих РЗЭ, синтеза фосфатов РЗЭ, а также пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива, в частности, на стадии растворения топлива методом хлорирования в расплавах и стадии очистки технологических электролитов от редкоземельных продуктов деления и подготовки данной группы продуктов деления к захоронению.

Методология и методы исследования. Ионно-координационное состояние РЗЭ в хлоридных расплавах исследовали методом высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения, реализованного с помощью оригинальной установки, собранной на базе современных быстродействующих оптоволоконных спектрометров Ocean Optics SD2000, Avantes AvaSpec-2048FT-2-SPU и Avantes AvaSpec-NIR256-1.7. Этот же метод был использован для контроля процессов с участием РЗЭ, протекающих в среде расплавленных солей, изучения кинетических закономерностей. Интерпретацию спектров поглощения ионов РЗЭ проводили с привлечением современных представлений о комплексообразовании в солевых расплавах. Для определения содержания РЗЭ в пробах электролитов и фосфатов использовали метод спектрофотометрии. Определение фазового состава фосфатов РЗЭ выполняли на рентгеновском дифрактометре PANanalytical X'PERT PRO MPD. В качестве дополнительного независимого метода исследования фосфатов была использована колебательная спектроскопия. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния света образцов фосфатов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Vertes 70 фирмы Bruker, оснащённого приставкой Ram II.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты анализа электронных спектров поглощения ионов РЗЭ(III) в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl при 750 °С и эвтектической смеси NaCl–2CsCl при 550 °С.

2. Результаты исследования процессов хлорирования оксидов РЗЭ хлором и хлороводородом в расплавах на основе 3LiCl–2KCl, NaCl–KCl при температурах 400–750 °С и хлороводородом в расплаве на основе NaCl–2CsCl при температурах 550–850 °С.

3. Результаты исследования процессов осаждения фосфатов РЗЭ из расплавов на основе смесей хлоридов щелочных металлов, перспективных для использования в пирохимических технологиях переработки отработавшего ядерного топлива: 3LiCl–2KCl, NaCl–KCl и NaCl–2CsCl при 400–750 °С.

4. Результаты определения влияния природы соли-растворителя на состав и структуру фосфатов РЗЭ, образующихся в расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов.

Степень достоверности и апробация работы. Экспериментальная часть работы была выполнена на современном оборудовании. Полученные в работе электронные спектры поглощения (ЭСП) ионов РЗЭ в расплавах NaCl–2CsCl и NaCl–KCl согласуются с имеющимися в литературе данными для расплава 3LiCl–2KCl. Интерпретация ЭСП проведена в соответствии с современными квантово-химическими представлениями в области спектроскопии f-элементов и не противоречит имеющимся результатам, полученным с помощью колебательной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения. Закономерности процессов хлорирования оксидов РЗЭ в хлоридных расплавах согласуются с опубликованными экспериментальными данными по хлорированию в среде расплавленных солей и не противоречат современным научным представлениям о свойствах ионных расплавов. Выявленные закономерности образования фосфатов РЗЭ в расплавах 3LiCl–2KCl, NaCl–KCl и NaCl–2CsCl согласуются с имеющимися в литературе отрывочными результатами для расплавов индивидуальных хлоридов щелочных металлов (NaCl и KCl) и эвтектической смеси 3LiCl–2KCl. Для всех экспериментально полученных результатов показана хорошая воспроизводимость. Результаты химического анализа образцов согласуются с данными рентгенофазового анализа.

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях: XIII и XV Российской конференциях по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов (Екатеринбург, 2004 и Нальчик, 2010); 7-ом и 9-ом Международных симпозиумах по химии и технологии расплавленных солей MS-7 и MS-9 (Тулуза, Франция, 2005 и Трондхейм, Норвегия, 2011); Первом

Российском научном форуме «Демидовские чтения» (Екатеринбург, 2006); XV и XVIII Международных симпозиумах по расплавленным солям и ионным жидкостям (Канкун, Мексика, 2006 и Гонолулу, США, 2012); Международной конференции по химической технологии ХТ'07 (Москва, 2007); VI отраслевой научно-практической конференции молодых специалистов и аспирантов «Молодёжь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность» (Железногорск, 2011); XXI Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2011); XXIV конференции по расплавленным солям и ионным жидкостям EUCHEM-2012 (Кельтик Мэнор, Великобритания, 2012); V Международной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда-2013» (Санкт-Петербург, 2013); III Международной молодежной научной конференции «Физика, технологии, инновации» ФТИ-2016 (Екатеринбург, 2016).

Личный вклад автора заключается в выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, планировании и проведении экспериментальных исследований, получении экспериментальных данных. Постановка целей и задач исследования, анализ и интерпретация полученных данных были выполнены совместно с научным руководителем к.х.н., доцентом В.А. Волковичем. Подготовка к публикации докладов и статей была осуществлена при участии соавторов, указанных в работах.

Публикации. Основное содержание работы представлено в 24 печатных работах, в том числе в 11 статьях (включая 3 статьи в российских рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 4 статьи в международных научных изданиях, реферируемых в библиографических базах данных Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts и 4 статьи в прочих научных изданиях), одной главе в коллективной монографии (реферируемой в библиографической базе данных Scopus), тезисах 12 докладов на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы, состоящего из 194 источников. Материалы работы изложены на 158 листах, включая 58 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы и объекта исследований, показана актуальность темы, сформулирована цель работы, научная новизна и практическая значимость работы, а также научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор опубликованных данных по тематике исследования. Представлены имеющиеся в литературе данные по использованию спектроскопических методов для определения ионно-координационного состояния РЗЭ в

расплавленных солях, результаты работ по хлорированию оксидов и осаждению фосфатов РЗЭ в среде хлоридных расплавов.

Во второй главе представлены методики выполнения экспериментов и анализов, конструкции экспериментальных ячеек и установок. Описан метод высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения, приведены основные характеристики оборудования. Представлены основные этапы подготовки исследуемых веществ и проведения экспериментов по хлорированию оксидов и осаждению фосфатов РЗЭ в расплавах. Дано описание методик определения содержания РЗЭ в образцах солевых плавов и получаемых осадках фосфатов, методов рентгеновского фазового анализа и колебательной спектроскопии.

Третья глава посвящена исследованию электронных спектров поглощения (ЭСП) ионов РЗЭ в расплавах на основе смесей хлоридов щелочных металлов NaCl–KCl (при 750 °C) и NaCl–2CsCl (при 550 °C). Систематическое изучение ЭСП РЗЭ в данных системах ранее не проводилось. Регистрацию спектров проводили в диапазоне длин волн от 200 до 1600 нм. Особый интерес представляют собой результаты спектральных измерений в ближней инфракрасной области, поскольку литературные данные по ЭСП ионов РЗЭ в хлоридных расплавах в данной области спектра очень отрывочны, а для многих элементов отсутствуют.

Ионы Y(III), La(III), Ce(III) и Lu(III) в исследованной области спектра не поглощают. Иттрий(III) и лантан(III) имеют $4(5)d^05(6)s^0$ конфигурации, а лютеций(III) – $4f^{14}$. Единственный $f-f$ электронный переход у церия(III) проявляется в ИК области выше 4000 нм. Для остальных РЗЭ(III) были зарегистрированы ЭСП, полосы поглощения в которых обусловлены $f-f$ электронными переходами. На основании аналитически определённых концентраций РЗЭ в расплавах были рассчитаны коэффициенты экстинкции соответствующих ионов. Примеры ЭСП, зарегистрированных в расплавах на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl, представлены на рисунке 1.

По результатам анализа ЭСП было выполнено отнесение всех наблюдаемых спектральных полос к соответствующим электронным переходам. В целом, профили спектральных кривых и порядки величин коэффициентов экстинкции, полученные в настоящей работе в расплавах NaCl–KCl и NaCl–2CsCl, согласуются с имеющимися в литературе данными по ЭСП для эвтектической смеси 3LiCl–2KCl. Полученные данные не противоречат существованию в расплавах шестикоординированных хлоридных ионов РЗЭCl₆³⁻, об образовании которых также свидетельствуют имеющиеся в литературе результаты исследований хлоридных систем методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской спектроскопии поглощения.

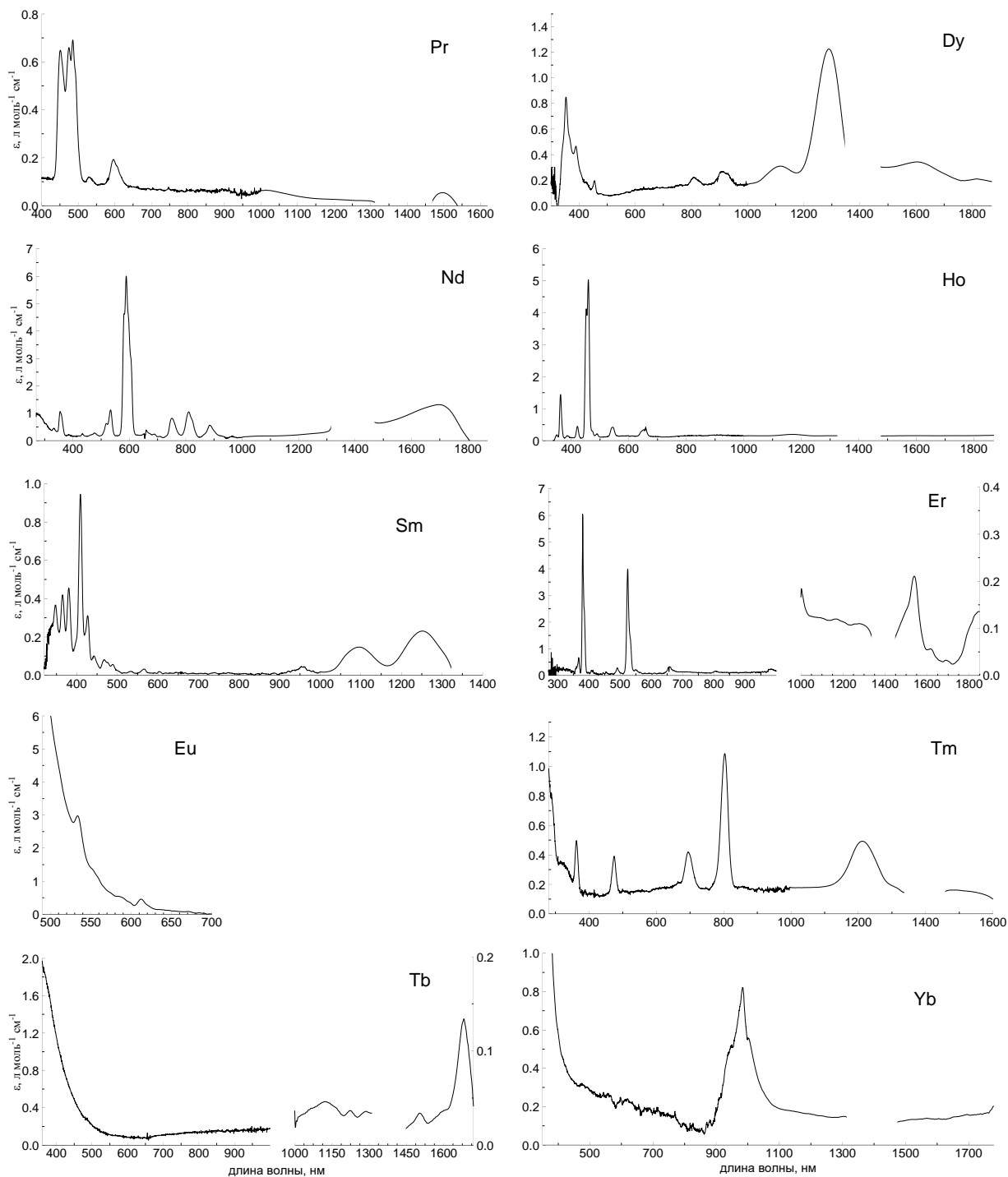


Рисунок 1 – ЭСП ионов РЗЭ(III) в расплавах на основе NaCl–2CsCl, 550 °С

Величины коэффициентов экстинкции ионов РЗЭ(III) в расплаве NaCl–KCl при 750 °С для всех исследованных элементов выше, чем в расплаве NaCl–2CsCl при 550 °С. С целью корректного сравнения интенсивностей спектров в различных расплавах было проверено влияние температуры на величины коэффициентов экстинкции. В качестве примера были зарегистрированы ЭСП ионов неодима в расплаве NaCl–2CsCl при 550–850 °С, рисунок 2. Видно, что с увеличением температуры происходит уменьшение величин коэффициентов экстинкции. Вероятно, это связано с увеличением заселённости возбуждённых электронных уровней с температурой. Таким образом, при одинаковых температурах интенсивность ЭСП РЗЭ(III) в расплавах NaCl–2CsCl будет ниже, чем в

NaCl–KCl, т.е. в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов интенсивность спектральных полос в ЭСП РЗЭ зависит от катионного состава расплава, причем с ростом среднего радиуса катиона соли растворителя величина коэффициента экстинкции снижается. Такое поведение является, по всей видимости, следствием возрастающего искажения октаэдрической симметрии комплексного иона с увеличением ионного момента катионов второй координационной сферы.

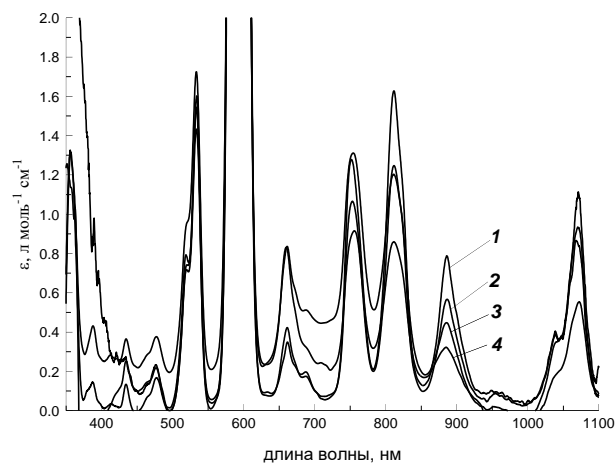


Рисунок 2 – ЭСП ионов Nd(III) в расплаве NaCl–2CsCl при 550 (1), 650 (2), 750 (3) и 850 °C (4)

С целью установления возможности использования электронной спектроскопии поглощения в качестве метода исследования и контроля процессов с участием ионов РЗЭ в хлоридных расплавах было проверено выполнение закона Бугера-Ламберта-Бэра. На примере неодим- и эрбийсодержащих расплавов показано, что оптическая плотность расплава линейно зависит от концентрации РЗЭ до 0,4 моль/л.

В четвертой главе приведены результаты исследования по хлорированию оксидов РЗЭ в расплавах хлороводородом и хлором. Взаимодействие оксидов редкоземельных элементов с указанными хлорирующими агентами приводит к образованию в расплаве ионов Ln(III), многие из которых (имеющие валентные *f*-электроны) обладают характерными спектрами поглощения. За ходом реакции хлорирования следили регистрируя ЭСП расплавов. По профилю спектральной кривой судили о природе образующихся в расплаве ионов, а по интенсивности абсорбционных полос о концентрации ионов РЗЭ. Примеры ЭСП, зарегистрированных в процессе хлорирования оксида празеодима в расплаве на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия, представлены на рисунке 3.

На рисунке 4 в качестве примера показано изменение концентрации ионов Pr, Sm и Nd в процессе хлорирования соответствующих оксидов в расплаве NaCl–2CsCl. Аналогичная картина наблюдается при хлорировании других оксидов РЗЭ. Снижение скорости хлорирования на стадии завершения процесса связано с уменьшением поверхности оксидных частиц в процессе растворения. Начальный участок зависимости (до 0,8 моль/л для Pr и Sm, до 0,9 моль/л для Nd) является практически линейным, свидетельствуя о постоянстве скорости хлорирования. Очевидно, что в этом случае изменением размеров поверхности хлорируемых частиц можно пренебречь. Обобщенные

результаты по хлорированию РЗЭ в расплавах хлоридов щелочных металлов приведены в таблицах 1 и 2.

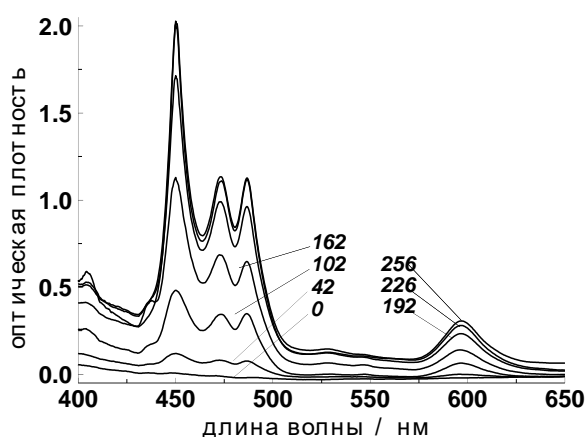


Рисунок 3 – ЭСП, измеренные в процессе хлорирования Pr_6O_{11} в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ хлором, $400\text{ }^\circ\text{C}$ (продолжительность хлорирования в минутах)

В среднем, скорости хлорирования оксидов РЗЭ в расплавах при характерных для них рабочих температурах ($550\text{ }^\circ\text{C}$ для $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{NaCl}-\text{KCl}$) имеют значения $0,14$ до $1,0\text{ ч}^{-1}$. Более высокие значения скоростей хлорирования РЗЭ были получены либо при повышении

температуры, либо при очень маленькой исходной загрузке оксида. Следует отметить, что для оксидов, в которых РЗЭ имеет степень окисления выше $+3$ (смешанные оксиды Pr_6O_{11} и Tb_4O_7), скорости хлорирования были выше, чем для остальных РЗЭ.

Таблица 1 – Хлорирование оксидов РЗЭ хлороводородом

Оксид РЗЭ	Расплав	Температура, $^\circ\text{C}$	$m(\text{оксида РЗЭ})/m(\text{расплава}),$ г/г	Скорость хлорирования, ч^{-1}	Удельная скорость хлорирования, $\text{ч}^{-1}/\text{M}^2$
1	2	3	4	5	6
Pr_6O_{11}	$\text{NaCl}-\text{KCl}$	750	0,0435	1,77	1,18
—	$\text{NaCl}-2\text{CsCl}$	550	0,1439	0,87	0,15
Nd_2O_3	$\text{NaCl}-\text{KCl}$	750	0,0368	0,63	0,31
Nd_2O_3	$\text{NaCl}-2\text{CsCl}$	550	0,0115	0,79	1,25
—	—	550	0,0144	0,95	1,19
—	—	550	0,0217	1,13	0,94
—	—	550	0,0249	2,16	1,55
—	—	550	0,0500	2,98	1,08
—	—	550	0,0858	2,20	0,46
—	—	550	0,0500	2,98	1,08

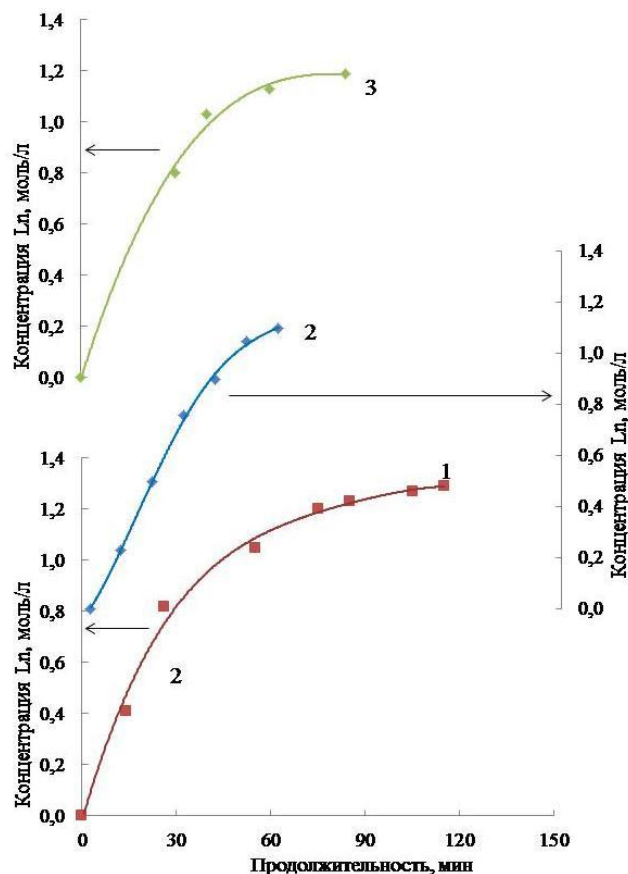


Рисунок 4 – Изменение концентрации $\text{Pr}(\text{III})$ (1), $\text{Sm}(\text{III})$ (2) и $\text{Nd}(\text{III})$ (3) в расплаве $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ в процессе хлорирования оксидов хлороводородом при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
Nd ₂ O ₃	–“–	650	0,0496	5,10	1,84
–“–	NaCl–2CsCl	750	0,0501	6,56	2,36
–“–	–“–	850	0,0501	7,55	2,73
Sm ₂ O ₃	NaCl–KCl	750	0,0444	0,53	-
–“–	NaCl–2CsCl	550	0,0902	1,14	-
Eu ₂ O ₃	NaCl–KCl	750	0,1036	0,24	-
Gd ₂ O ₃	NaCl–KCl	750	0,0633	0,32	0,23
–“–	NaCl–2CsCl	550	0,0677	0,61	0,33
Tb ₄ O ₇	NaCl–KCl	750	0,1247	1,39	-
–“–	NaCl–2CsCl	550	0,0550	0,37	-
Dy ₂ O ₃	NaCl–KCl	750	0,1247	0,63	-
–“–	NaCl–2CsCl	550	0,0469	0,22	-
Ho ₂ O ₃	3LiCl–2KCl	550	0,1242	0,50	-
–“–	NaCl–KCl	750	0,0839	0,69	-
–“–	NaCl–KCl	750	0,1293	0,42	-
–“–	NaCl–2CsCl	550	0,0441	0,75	-
Er ₂ O ₃	NaCl–KCl	750	0,0752	0,77	1,73
–“–	3LiCl–2KCl	550	0,1289	0,19	0,15
–“–	NaCl–KCl	750	0,1281	0,40	0,32
–“–	NaCl–2CsCl	550	0,0582	1,02	2,32
Tm ₂ O ₃	NaCl–KCl	750	0,0465	0,37	-
–“–	3LiCl–2KCl	550	0,1294	0,33	-
–“–	NaCl–KCl	750	0,1256	0,22	-
–“–	NaCl–2CsCl	550	0,0646	0,67	-
Yb ₂ O ₃	NaCl–KCl	750	0,1252	0,47	0,54
–“–	3LiCl–2KCl	550	0,1277	0,41	0,30
–“–	NaCl–KCl	750	0,1269	0,31	0,23
–“–	NaCl–2CsCl	550	0,1094	0,43	0,47
Y ₂ O ₃	3LiCl–2KCl	550	0,1361	0,14	-
–“–	NaCl–KCl	750	0,1327	0,51	-

Таблица 2 – Хлорирование оксидов РЗЭ хлором

Оксид РЗЭ	Расплав	Температура, °С	m(оксида РЗЭ)/ m(расплава), г/г	Скорость хлорирования, ч ⁻¹	Удельная скорость хлорирования, ч ⁻¹ /м ²
Pr ₆ O ₁₁	3LiCl–2KCl	400	0,0808	0,21	0,05
–“–	3LiCl–2KCl	550	0,0688	0,36	0,13
–“–	NaCl–KCl	750	0,0250	0,88	0,66
–“–	NaCl–KCl	750	0,0571	0,86	0,32
Nd ₂ O ₃	3LiCl–2KCl	400	0,0603	0,16	0,04
–“–	3LiCl–2KCl	550	0,1168	0,19	0,03
–“–	NaCl–KCl	750	0,0206	0,60	0,41
Sm ₂ O ₃	3LiCl–2KCl	550	0,0480	0,28	-
–“–	NaCl–KCl	700	0,3079	0,37	-
Tb ₄ O ₇	NaCl–KCl	700	0,0902	1,71	-

Из полученных данных видно, что четкой зависимости скорости хлорирования от удельной площади поверхности (для данного состава расплава и температуры) не прослеживается. Природа оксида РЗЭ, за исключением оксидов празеодима и тербия, также, по-видимому, на скорость процесса влияния не оказывает. В расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ для завершения процесса требуется от двух до четырех часов, в расплаве $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ в среднем от часа до полутора часов. В расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}$ для проведения процесса требуется от 30 до 60 минут, однако для тяжелых РЗЭ (тулий, иттрий и иттербий) продолжительность процесса заметно выше, и составляет в среднем от двух до четырех часов. Скорость хлорирования оксидов РЗЭ возрастает с повышением температуры и увеличением среднего радиуса катиона соли-растворителя. Известно, что растворимость хлора и хлористого водорода в хлоридных расплавах при этом также возрастает. Таким образом, можно предположить, что в рассматриваемом процессе оксиды РЗЭ взаимодействуют с растворённым в расплаве хлорирующим агентом, а реакция не протекает, к примеру, между твёрдыми частичками оксида и газообразным HCl или Cl_2 на границе раздела газового пузырька и твёрдой частицы оксида. Величина энергии активации процесса взаимодействия оксида неодима с хлористым водородом в расплаве $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ составила 24 кДж/моль.

Сравнение данных, представленных в таблицах 1 и 2, показывает, что скорость хлорирования исследованных оксидов хлороводородом в большинстве случаев заметно выше, чем при использовании хлора. Это, вероятно, объясняется тем, что растворимость хлороводорода и коэффициенты диффузии HCl в хлоридных расплавах выше, чем растворимость и коэффициенты диффузии хлора. Подобное поведение также свидетельствует, что основная часть оксидов РЗЭ взаимодействует с хлорирующим агентом (хлором или хлороводородом), растворённым в хлоридном расплаве.

В пятой главе представлены результаты исследования процессов образования фосфатов РЗЭ в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов. Эксперименты выполняли в расплавах на основе эвтектических смесей $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ и эквимольной смеси $\text{NaCl}-\text{KCl}$, содержащих хлориды РЗЭ (иттрия, лантана и всех лантанидов за исключением прометия). Для изучения скорости осаждения фосфатов РЗЭ, имеющих характерные ЭСП, использовали метод высокотемпературной спектроскопии. Поскольку в ходе реакции концентрация ионов РЗЭ в расплаве уменьшается вследствие образования нерастворимых фосфатов, то, проводя съёмку спектров поглощения через определённые интервалы времени после введения осадителя, можно судить о скорости выведения РЗЭ из расплава. Примеры полученных зависимостей представлены на рисунке 5. Из полученных данных видно, что наиболее интенсивное осаждение протекает в начальные 20–40 мин., а для завершения реакции требуется 2–3 ч. Реакция образования

фосфатов РЗЭ протекает не столько в объёме расплава, сколько на поверхности раздела твердой (фосфатный реагент) и жидкой (расплав) фаз. При этом, по всей видимости, на поверхности частиц фосфата щелочного металла, контактирующих с расплавом, содержащим ионы РЗЭ, происходит образование твёрдого слоя фосфата РЗЭ и реакция далее лимитируется диффузией ионов РЗЭ через слой твёрдого продукта реакции. Это приводит к достаточно быстрому замедлению процесса в статических условиях. Механическое перемешивание солевого электролита приводит к удалению продуктов реакции с поверхности фосфата, и интенсифицирует процесс (рисунок 6).

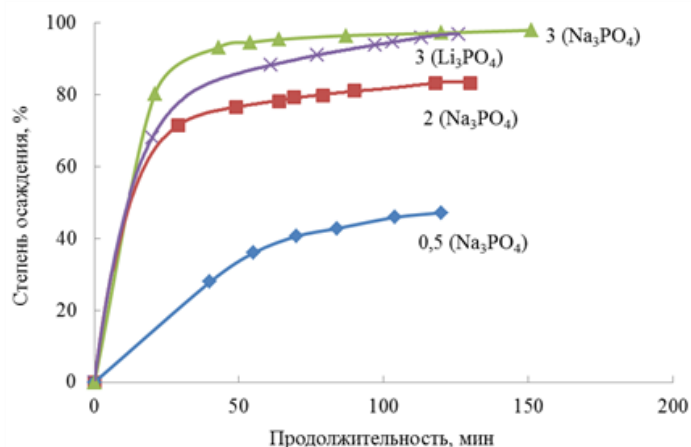


Рисунок 5 – Осаждение фосфата неодима из расплава 3LiCl–2KCl при различных исходных мольных отношениях $\text{PO}_4^{3-} : \text{Nd}^{3+}$ и осадителях, 550 °С

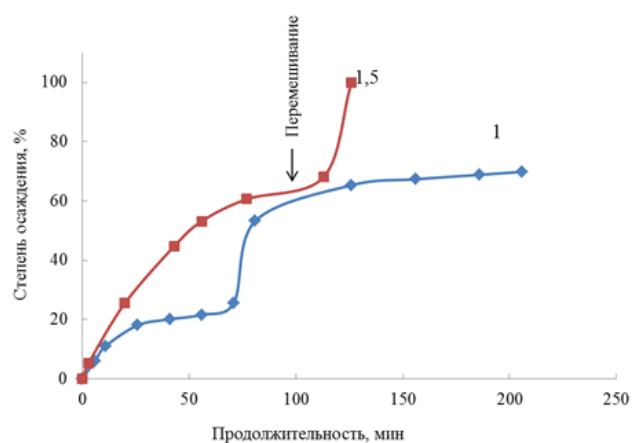


Рисунок 6 – Осаждение фосфата иттербия из расплава 3LiCl–2KCl при различных исходных мольных отношениях $\text{PO}_4^{3-} : \text{Yb}^{3+}$, осадитель Na_3PO_4 , 550 °С

Для определения избытка фосфата щелочного металла, необходимого для достижения полного осаждения ионов РЗЭ из расплава, была выполнена серия экспериментов, в которых исходное мольное отношение фосфата щелочного металла к РЗЭ варьировали от 0,1 до 10. Пример результатов, полученных для расплавов на основе NaCl–KCl при 750 °С, представлен на рисунке 7. Наибольший избыток фосфата щелочного металла (около пятикратного) требовался для осаждения церия и празеодима, неодим и лантан практически количественно осаждались при 2–4-кратном избытке фосфата. Для более чем 98 %-ного осаждения остальных рассмотренных РЗЭ достаточно полутора-двухкратного избытка осадителя (по сравнению со стехиометрически необходимым). Аналогичные результаты были получены для расплавов 3LiCl–2KCl и NaCl–2CsCl.

Состав фосфатов РЗЭ, образующихся в хлоридных расплавах различного состава, определяли с помощью химического и рентгенофазового анализа. Замороженные плавы после экспериментов размывали 1% раствором соляной кислоты для отделения растворимых солей от осаждённых фосфатов. Было установлено, что катионный состав соли-растворителя оказывает существенное влияние на состав и структуру фосфатов РЗЭ, получаемых осаждением из хлоридных расплавов.

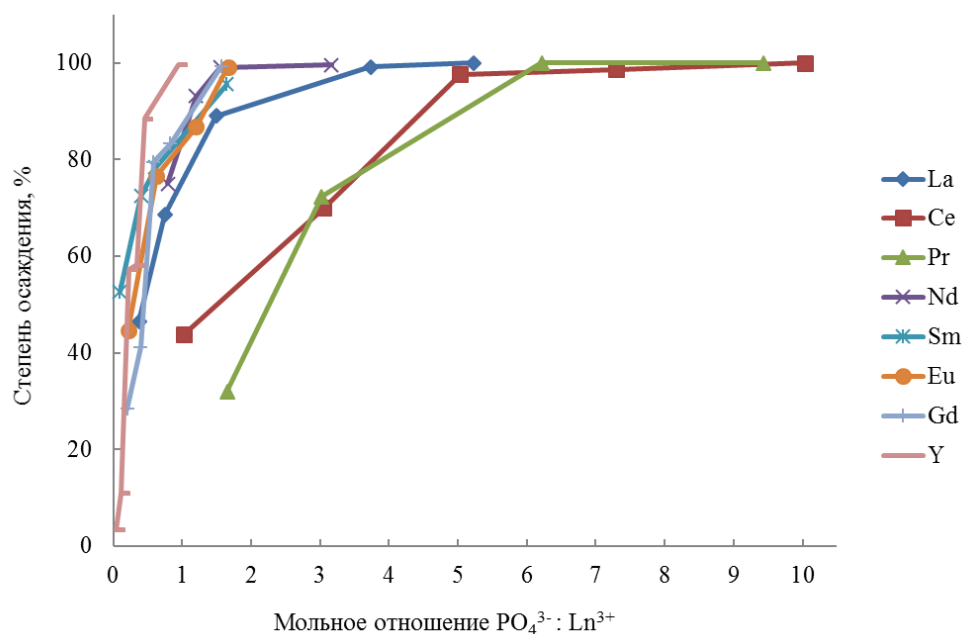


Рисунок 7 – Влияние количества введённого Na_3PO_4 на полноту осаждения РЗЭ(III) из расплава $NaCl-KCl$ при $750\text{ }^\circ C$

В расплавах на основе эвтектической смеси $3LiCl-2KCl$ для всех исследованных РЗЭ происходит образование нормальных ортофосфатов состава $РЗЭPO_4$. Было установлено, что температура процесса ($460-650\text{ }^\circ C$), природа фосфата щелочного металла, взятого в качестве осадителя (были использованы ортофосфаты лития, натрия, калия, мета- и пирофосфат натрия), и исходное мольное отношение фосфата к РЗЭ (варьировали от 0,1 до 10) не оказывают влияния на химический состав образующегося фосфата РЗЭ. Признаков наличия двойных фосфатов РЗЭ и щелочных металлов обнаружено не было. При введении в расплав значительного избытка фосфата щелочного металла в осадке также присутствовал фосфат лития. Таким образом, в расплавах, содержащих хлорид лития, избыток фосфат-ионов связывается в малорастворимый в расплаве Li_3PO_4 , что препятствует образованию двойных фосфатов РЗЭ и щелочных металлов. Фосфаты РЗЭ цериевой группы имели моноклинную структуру (монацита), а иттриевой – тетрагональную (ксенотима). Только в случае тербия структура фосфата зависела от использованного осадителя, при осаждении фосфатом натрия образовывался тетрагональный $TbPO_4$, а при осаждении фосфатом лития – моноклинный. Размер кристаллитов, определённый с помощью уравнения Шеррера, составлял $30-60\text{ нм}$.

В расплавах на основе эквимольной смеси $NaCl-KCl$ в качестве фосфата-осадителя использовали Na_3PO_4 . В данной системе исходное мольное отношение фосфата к РЗЭ оказывало влияние на состав образующихся фосфатов РЗЭ, полученные для церия результаты представлены в таблице 3. По мере увеличения мольного отношения

$\text{PO}_4^{3-} : \text{PЗЭ}^{3+}$ состав фосфатов изменяется в последовательности $\text{PЗЭPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PЗЭ}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{PЗЭ}(\text{PO}_4)_2$.

В расплавах на основе эвтектической смеси $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$, по аналогии с $\text{NaCl}-\text{KCl}$, также возможно образование как простых, так и двойных фосфатов РЗЭ. Однако анализ дифрактограмм осадков после отмывки показал, что при относительно невысоких мольных отношениях $\text{PO}_4^{3-} : \text{PЗЭ}^{3+}$ осадки содержали фазы PЗЭPO_4 со структурой монацита или ксенотима. При более высоких мольных отношениях в осадках были также идентифицированы гидратированные фосфаты РЗЭ. Пример результатов, полученных для гадолиния, представлен в таблице 4. При невысоких мольных отношениях $\text{PO}_4^{3-} : \text{Gd}^{3+}$ основной фазой является моноклинный ортофосфат гадолиния. По мере увеличения мольного отношения $\text{PO}_4^{3-} : \text{Gd}^{3+}$ в осадках появлялась новая фаза (гексагональный моногидрат фосфата гадолиния $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), и доля моноклинного GdPO_4 снижалась примерно до 10 мас.% при мольных отношениях $\text{PO}_4^{3-} : \text{Gd}^{3+}$ пять и выше. В полученных осадках не обнаружено существенных количеств двойных фосфатов гадолиния с натрием или цезием.

Таблица 3 – Влияние количества вводимого Na_3PO_4 на осаждение церия(III) из расплавов на основе $\text{NaCl}-\text{KCl}$ при 750 °С

мольное отношение $\text{PO}_4^{3-} : \text{Ce}^{3+}$	состав твёрдой фазы	сод. Се в осадке, мас. %	степень осаждения Се, % от исх.
1,02	$\text{CePO}_4, \text{Na}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$	53,1	44
3,05	$\text{CePO}_4, \text{Na}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$	48,6	70
5,03	$\text{Na}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$	44,5	98
7,29	$\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2, \text{Na}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3, \text{CePO}_4$	47,7	99
10,03	$\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2, \text{Na}_3\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3, \text{CePO}_4$	43,0	100

Таблица 4 – Результаты рентгенофазового анализа фосфатов Gd, полученных осаждением из расплава $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ при $T = 650$ °С, после отмывки солей 1% HCl

Мольное отношение $\text{Na}_3\text{PO}_4 : \text{GdCl}_3$	Фазовый состав осадка
0,65	80 мас.% монокл. GdPO_4 ; доп. фазы: $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2, \text{Cs}_3\text{PO}_4, \text{Na}(\text{PO}_3)_3$
1,47	90 мас.% монокл. GdPO_4 ; 5 мас.% $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2,16	70–80 мас.% монокл. GdPO_4 ; 30–20 мас.% гексаг. $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2,82	85–90 мас.% монокл. GdPO_4 ; 10–15 мас.% гексаг. $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4,24	60–70 мас.% монокл. GdPO_4 ; 40–30 мас.% гексаг. $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5,00	90 мас.% гексаг. $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 10 мас.% монокл. GdPO_4
5,55	90 мас.% гексаг. $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 10 мас.% монокл. GdPO_4

Причина образования гидратированного фосфата не совсем очевидна, поскольку ранее в ходе кислотной отмывки фосфатов РЗЭ гидролиз не отмечался. Аналогичные результаты были получены для других РЗЭ и при более высоких температурах. Так, в

осадках, полученных при осаждении фосфата лантана из расплава NaCl–2CsCl при 650 и 750 °С при исходном мольном отношении $\text{PO}_4^{3-} : \text{La}^{3+}$ более пяти, присутствовала фаза $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Для самария, европия, диспрозия и тулия (осаждение при 650 °С) в отмытых осадках приставали фазы $\text{SmPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{DyPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{TmPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, при небольшом избытке осадителя (примерно до 4) в отмытых от солей осадках преобладала фаза простого фосфата РЗЭ, а при более высоких значениях исходного мольного отношения $\text{PO}_4^{3-} : \text{РЗЭ}^{3+}$ основным компонентом становились гидратированные фосфаты РЗЭ. Возможной причиной образования гидратированных фосфатов являются процессы гидролиза двойных фосфатов. Ранее полученные результаты по исследованию двойных фосфатов, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl, не показали какого-либо заметного их взаимодействия с водой или разбавленными кислотами.

Вероятно, что в расплавах на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl при значительном избытке фосфат-ионов в расплаве наряду с фосфатами состава РЗЭРО_4 происходит образование двойных фосфатов цезия и редкоземельных металлов. Можно предположить, что цезийсодержащие фосфаты подвержены гидролизу, приводящему к образованию гидратированных ортофосфатов РЗЭ. Подобное предположение вполне удовлетворительно объясняет причину, по которой доля гидратированного фосфата гадолиния в отмытых осадках возрастает с увеличением исходного мольного отношения фосфата натрия к хлориду гадолиния в расплаве (таблица 4). Введение в расплав большего количества фосфат-ионов приводит способствует образованию двойных фосфатов, продуктами гидролиза которых являются гидратированные фосфаты, например:

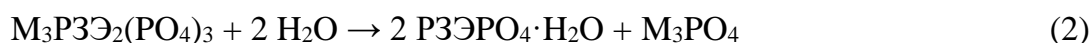
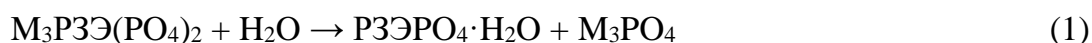


Таблица 5 – Фазовый состав плавов электролитов на основе NaCl–2CsCl, содержащих продукты взаимодействия хлоридов РЗЭ с избытком фосфата натрия, T = 650 °С

РЗЭ	Мольное отношение $\text{Na}_3\text{PO}_4 : \text{РЗЭCl}_3$	Фазовый состав
La	5,05	NaCl, CsCl, $\text{M}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$
Sm	4,22	NaCl, CsCl, Na_3PO_4 , $\text{M}_3\text{Sm}(\text{PO}_4)_2$
Eu	7,05	NaCl, CsCl, Na_3PO_4 , $\text{M}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$
Tb	7,25	NaCl, CsCl, Na_3PO_4 , $\beta\text{-M}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_2$
Dy	9,96	NaCl, CsCl, Na_3PO_4 , $\beta\text{-M}_3\text{Dy}(\text{PO}_4)_2$
Ho	4,62	NaCl, CsCl, Na_3PO_4 , $\beta\text{-M}_3\text{Ho}(\text{PO}_4)_2$
Tm	5,22	NaCl, CsCl, Na_3PO_4 , $\beta\text{-M}_3\text{Tm}(\text{PO}_4)_2$

Для проверки предположения о возможности протекания процесса гидролиза при отмывке осадков фосфатов РЗЭ был проведен ряд экспериментов по осаждению фосфатов с последующим анализом замороженных плавов без отмывки растворимых солей,

таблица 5. Видно, что единственными фосфатами РЗЭ являются двойные фосфаты состава $M_3PZЭ(PO_4)_2$, изоструктурные с соответствующими натриевыми соединениями, щелочным металлом в которых, вероятнее всего, является цезий.

ВЫВОДЫ

1. Проведена регистрация электронных спектров поглощения ионов редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu) в степени окисления +3 в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl при 750 °С в интервале длин волн 250–1100 нм и на основе эвтектической смеси NaCl–2CsCl при 550 °С в интервале длин волн 250–1600 нм. Ионы Y, La, Ce, Lu в исследованном диапазоне длин волн не поглощают. Для остальных РЗЭ выполнено отнесение пиков поглощения в ЭСП к соответствующим электронным переходам. Полученные данные не противоречат образованию в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов шестикоординированных хлоридных комплексных ионов.

2. Для комплексных ионов РЗЭ рассчитаны коэффициенты экстинкции. Установлено, что уменьшение среднего радиуса катиона соли-растворителя и уменьшение температуры приводит к увеличению коэффициентов экстинкции. Установлена возможность использования электронной спектроскопии поглощения для контроля процессов с участием РЗЭ, протекающих в данных средах.

3. Методом высокотемпературной электронной спектроскопии поглощения проведены систематические исследования процессов хлорирования оксидов РЗЭ хлором и хлороводородом в расплавах на основе 3LiCl–2KCl, NaCl–KCl при температурах 400–750 °С, а также хлороводородом в расплаве на основе NaCl–2CsCl при температурах 550–850 °С. Взаимодействие оксидов идёт с растворённым в расплаве хлорирующим агентом. Определены средние и удельные скорости хлорирования оксидов РЗЭ. Установлено, что скорость хлорирования газообразным HCl выше, чем Cl₂. Показано, что скорость процесса возрастает с температурой и увеличением среднего радиуса катиона соли-растворителя.

4. Проведены систематические исследования процессов осаждения фосфатов РЗЭ из расплавов на основе 3LiCl–2KCl, NaCl–KCl и NaCl–2CsCl при 400–750 °С. Установлено, что катионный состав соли-растворителя оказывает существенное влияние на состав и структуру образующихся фосфатов РЗЭ. В расплавах на основе эвтектической смеси 3LiCl–2KCl продуктами реакции во всех случаях являются ортофосфаты состава РЗЭРО₄, различающиеся структурой (моноклинной для РЗЭ цериевой группы и тетрагональной для РЗЭ иттриевой группы). Избыток введённого фосфата связывается ионами лития в малорастворимый в расплаве фосфат лития, что препятствует образованию двойных фосфатов РЗЭ и щелочных металлов. Состав продуктов, осаждаемых из расплавов на основе эквимольной смеси NaCl–KCl и эвтектической смеси NaCl–2CsCl, определяется

введённым избытком фосфата-осадителя. По мере увеличения мольного отношения $\text{PO}_4^{3-} : \text{PЗЭ}^{3+}$ состав фосфатов изменяется от простых ортофосфатов к двойным: $\text{PЗЭPO}_4 \rightarrow \text{M}_3\text{PЗЭ}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{M}_3\text{PЗЭ}(\text{PO}_4)_2$ (M = щелочной металл). Двойные фосфаты, осаждённые из расплавов $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$, подвержены гидролизу, при отмывке осадков образуются гидратированные ортофосфаты.

5. Методом высокотемпературной спектроскопии изучена кинетика осаждения фосфатов PЗЭ. В статических условиях скорость процесса существенно снижается через 30–60 минут после введения осадителя, перемешивание расплава интенсифицирует процесс. Полученные результаты указывают, что реакция образования фосфатов PЗЭ протекает не столько в объёме расплава, сколько на поверхности раздела твердой (фосфатный реагент) и жидкой (расплав) фаз.

6. Для глубокой очистки хлоридного расплава от PЗЭ методом фосфатного осаждения необходим 5–7 кратный избыток фосфата щелочного металла. Показано, что катионный (Li, Na, K) или анионный (ортофосфат, пирофосфат, метафосфат) состав фосфата-осадителя и температура не оказывают заметного влияния на протекание процесса и состав образующихся продуктов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК:

1. Волкович, В. А. Изучение процессов осаждения фосфатов редкоземельных элементов из хлоридных расплавов / В. А. Волкович, Б. Д. Васин, Т. Р. Гриффитс, Е. О. Медведев, С. М. Якимов // Вестник УГТУ-УПИ. – 2004. – № 5(35). – Ч. 1. – С. 21–28 (0.48 п.л./0.03 п.л.).

2. Волкович, В. А. Исследование процессов образования фосфатов лантаноидов в расплавах эвтектической смеси $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ / В. А. Волкович, Т. Р. Гриффитс, Б. Д. Васин, С. М. Якимов, Е. О. Медведев // Расплавы. – 2007. – № 3. – С. 24–31 (1.42 п.л./0.12 п.л.).

3. Волкович, В. А. Осаждение фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе эвтектической смеси $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ / В. А. Волкович, А. Б. Иванов, С. М. Якимов, Б. Д. Васин, А. В. Чукин, А. К. Штольц // Расплавы. – 2014. – № 6. – С. 58–69 (0.67 п.л./0.09 п.л.).

Статьи в изданиях, представленных в базах цитирования Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts:

4. Griffiths, T. R. Reprocessing spent nuclear fuel using molten carbonates and subsequent precipitation of rare earth fission products using phosphate / T. R. Griffiths, V. A. Volkovich, S. M. Yakimov, I. May, C. A. Sharrad, J. M. Charnock // J. Alloys Comp. – 2006. – Vol. 418(1-2). – P. 116–121 (0.30 п.л./0.04 п.л.).

5. Volkovich, V. A. Behaviour of rare earth elements in molten salts in relation to pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels / V. A. Volkovich, B. D. Vasin, T. R. Griffiths,

I. B. Polovov, E. O. Medvedev, **S. M. Yakimov** // ECS Transactions. – 2007. – Vol. 3. – № 35. – P. 493–502 (0.30 п.л./0.04 п.л.)

6. Volkovich, V. A. Precipitation of rare earth phosphates in NaCl-2CsCl eutectic based melts / V. A. Volkovich, A. B. Ivanov, **S. M. Yakimov**, I. B. Polovov, B. D. Vasin, T. R. Griffiths, A. V. Chukin, A. K. Shtolts // ECS Transactions. – 2012. – Vol. 50. – № 11. – P. 517–527 (0.60 п.л./0.12 п.л.).

7. Volkovich, V. A. Electronic absorption spectra of rare earth (III) Species in NaCl–2CsCl eutectic based melts / V. A. Volkovich, A. B. Ivanov, **S. M. Yakimov**, D. V. Tsarevskii, O. A. Golovanova, V. V. Sukhikh, T. R. Griffiths // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1767. – ID. 020023. – P. 1–11 (0.60 п.л./0.10 п.л.).

Глава в монографии, представленной в базах цитирования Scopus, Chemical Abstracts:

8. Volkovich, V. A. Formation of rare earth phosphates in NaCl-2CsCl-based melts / V. A. Volkovich, A. B. Ivanov, **S. M. Yakimov**, I. B. Polovov, B. D. Vasin, A. V. Chukin, A. K. Shtolts, T. R. Griffiths // Molten Salts Chemistry and Technology, M. Gaune-Escard and G. M. Haarberg, Editors, John Wiley & Sons Inc. – Hoboken. – 2014. – P. 481–488 (0.42 п.л./0.08 п.л.).

Публикации в прочих изданиях:

9. Волкович, В. А. Исследование процессов образования фосфатов трёхвалентных лантаноидов в расплавах (Na-K)Cl_{экв} и (Li-K)Cl_{эвт} / В. А. Волкович, Б. Д. Васин, Т. Р. Гриффитс, **С. М. Якимов**, Е. О. Медведев // XIII Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов, 27 сентября-1 октября 2004: Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2004. – Т.1. – С. 192–193 (0.12 п.л./0.04 п.л.).

10. Volkovich, V. A. Dissolution of lanthanide oxides and precipitation of lanthanide phosphates in chloride melts / V. A. Volkovich, **S. M. Yakimov**, B. D. Vasin, I. B. Polovov, E. O. Medvedev, T. R. Griffiths, O. I. Rebrin // Proceedings of the 7-th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology, 29 August-2 September 2005. – Toulouse, France, 2005. – Vol. 2. – P. 663–666 (0.18 п.л./0.05 п.л.).

11. Волкович, В.А. Изучение процессов осаждения фосфатов лантаноидов из расплавов на основе хлоридов щелочных металлов / В. А. Волкович, Б. Д. Васин, Е. О. Медведев, **С. М. Якимов** // Сборник трудов Свердловского государственного университета химического машиностроения. – Екатеринбург, 2006. – № 13(77). – С. 95–102 (0.42 п.л./0.11 п.л.).

12. Медведев, Е. О. Изучение процессов хлорирования оксидов РЗЭ в хлоридных расплавах методом электронной спектроскопии поглощения / Е. О. Медведев, **С. М. Якимов**, Д. А. Данилов, В. А. Волкович, Б. Д. Васин // Первый Российский научный форум «Демидовские чтения», Демидовские чтения на Урале: Тезисы докладов, Екатеринбург, 2-3 марта 2006 г. – Екатеринбург, 2006. – С. 178–179 (0.12 п.л./0.04 п.л.).

13. Медведев, Е. О. Исследование процессов осаждения фосфатов РЗЭ из хлоридных расплавов / Е. О. Медведев, **С. М. Якимов**, Д. А. Данилов, В. А. Волкович, Б.Д. Васин // Первый Российский научный форум «Демидовские чтения», Демидовские чтения на Урале:

Тезисы докладов, Екатеринбург, 2-3 марта 2006 г. – Екатеринбург, 2006. – С. 180–181 (0.12 п.л./0.03 п.л.).

14. Volkovich, V. A. Behaviour of rare earth elements in molten salts in relation to pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels / V. A. Volkovich, B. D. Vasin, T. R. Griffiths, I. B. Polovov, E. O. Medvedev, **S. M. Yakimov** // 210-th Meeting of the Electrochemical Society, 29 October - 3 November, 2006, Cancun, Mexico: Meeting Abstracts. – Pennington: The Electrochemical Society, NJ, 2006. – Vol. MA 2006–02. – P. 2002 (0.06 п.л./0.01 п.л.).

15. Волкович, В. А. Получение кристаллических фосфатов редкоземельных элементов в хлоридных расплавах / В. А. Волкович, Б. Д. Васин, Д. А. Данилов, **С. М. Якимов** // Химическая технология: Сборник тезисов докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07. – Москва: ЛЕНАНД, 2007. – Т. 1. – С. 127–130 (0.18 п.л./0.04 п.л.).

16. Иванов, А. Б. Образование фосфатов РЗЭ в хлоридных расплавах / А. Б. Иванов, **С. М. Якимов**, В. А. Волкович, Б. Д. Васин // XV Российская конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов. Физическая химия и электрохимия твёрдых электролитов. Прикладные аспекты высокотемпературной электрохимии: Тезисы докладов, Нальчик, 13-19 сентября 2010 г, КБГУ. – Нальчик, 2010. – С. 77–79 (0.12 п.л./0.04 п.л.).

17. Volkovich, V. A. Formation of rare earth phosphates in NaCl-2CsCl based melts / V. A. Volkovich, A. B. Ivanov, **S. M. Yakimov**, I. B. Polovov, B. D. Vasin, A. V. Chukin, A. K. Shtolts // Proceedings of 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology (MS 9), 5-9 June 2011. Trondheim, Norway. – Trondheim: NTNU, 2011. – P. 441–448 (0.42 п.л./0.09 п.л.).

18. **Якимов, С. М.** Образование фосфатов редкоземельных элементов в расплавах хлоридов щелочных металлов / **С. М. Якимов**, В. А. Волкович, А. Б. Иванов, Б. Д. Васин // VI отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодёжь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность», Железногорск, 8-11 ноября 2011: Сборник докладов. – Железногорск: ФГУП «ГХК», 2011. – С. 74–78 (0.24 п.л./0.12 п.л.).

19. Иванов, А. Б. Образование фосфатов редкоземельных элементов в расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия / А. Б. Иванов, **С. М. Якимов**, В. А. Волкович, Б. Д. Васин, А. В. Чукин, А. К. Штольц // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XXI Российской молодёжной научной конференции. Екатеринбург, 19-23 апреля 2011. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2011. – С. 333–334 (0.12 п.л./0.03 п.л.).

20. Volkovich, V. A. Formation of Rare Earth Phosphates in NaCl-2CsCl Based Melts / V. A. Volkovich, A. B. Ivanov, **S. M. Yakimov**, I. B. Polovov, B. D. Vasin, A. V. Chukin, A. K. Shtolts // Abstracts of 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology

(MS 9), 5-9 June 2011, Trondheim, Norway. – Trondheim: NTNU, 2011. – P. 120 (0.06 п.л./0.01 п.л.).

21. Ivanov, A. B. Application of phosphate precipitation for removal of rare earth fission products from NaCl-2CsCl based melts / A. B. Ivanov, V. A. Volkovich, **S. M. Yakimov**, B. D. Vasin, A. V. Chukin, A. K. Shtolts // EUCHEM 2012 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids XXIV, 5-10 August 2012, Celtic Manor. – Wales, UK, Poster Abstracts: Queens University of Belfast, 2012. – P. 110 (0.06 п.л./0.01 п.л.).

22. Volkovich, V. A. Precipitation of rare earth phosphates in NaCl-2CsCl eutectic based melts/ V. A. Volkovich, A. B. Ivanov, **S. M. Yakimov**, I. B. Polovov, B. D. Vasin, T. R. Griffiths, A. V. Chukin, A. K. Shtolts // 222-nd Meeting of the Electrochemical Society, 7-12 October, 2012, Honolulu, USA: Meeting Abstracts, The Electrochemical Society. – Pennington: NJ, 2012. – Vol. MA 2012-02. – P. 3701 (0.06 п.л./0.01 п.л.).

23. **Якимов, С. М.** Осаждение фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия / **С. М. Якимов**, В. А. Волкович, А. Б. Иванов, Б. Д. Васин // Тезисы докладов V международной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда-2013», Санкт-Петербург, 24-28 июня 2013 г. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 28–29 (0.12 п.л./0.06 п.л.).

24. Волкович, В. А. Электронные спектры поглощения редкоземельных элементов в расплавах на основе эвтектической смеси NaCl-2CsCl / В. А. Волкович, А. Б. Иванов, **С. М. Якимов**, О. А. Голованова, В. В. Сухих // Физика, технологии инновации, ФТИ-2016: Тезисы докладов III Международной молодежной научной конференции, 16-20 мая 2016, Екатеринбург. – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – С. 295–296 (0.12 п.л./0.04 п.л.).